Über Reaktionen von Bleisilikatschmelzen mit Al_2O_3 und Ga_2O_3

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Siegfried Hänsel
aus Zwickau

1976

Über Reaktionen von Bleisilikatschmelzen mit Al_2O_3 und Ga_2O_3

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Siegfried Hänsel
aus Zwickau

1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Willgallis

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Frydrych

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 1976

INHALTSVERZEICHNIS SEITE

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	7
2	LITERATURÜBERSICHT.....	9
2.1	SYSTEM PbO - SiO_2.....	9
2.2	SYSTEM PbO-Al_2O_3-SiO_2.....	27
3	ALLGEMEINE GRUNDLAGEN ÜBER SILIKATISCHE SYSTEME.....	28
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	32
4.1	UNTERSUCHUNGSMETHODEN.....	32
4.1.1	Differentialthermoanalyse und Quenchingmethode.....	32
4.1.2	Heiztischmikroskopie.....	40
4.1.3	Röntgenanalytische Phasenbestimmung.....	42
4.1.4	Elektronenstrahlmikrosonde.....	45
4.1.5	Röntgenfluoreszenzanalyse.....	47
4.1.6	Chemische Analyse nach Bunsen.....	50
4.1.7	IR- und Raman-Spektroskopie.....	52
4.1.8	Atomabsorptionsspektralanalyse.....	53
4.1.9	Massenspektrometrie.....	56
4.2	UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM PbO - SiO_2.....	58
4.2.1	Ausgangsmaterialien.....	58
4.2.2	Darstellung der Bleisilikate.....	58
4.2.3	Untersuchungen über Verdampfungsverluste..	59
4.2.4	Analysen der Reaktionsprodukte.....	63

		SEITE
4.2.5	Thermische Analysen.....	64
4.2.5.1	$PbO \cdot SiO_2$.....	64
4.2.5.2	$3PbO \cdot 2SiO_2$.....	66
4.2.5.3	$2PbO \cdot SiO_2$.....	66
4.2.5.4	$4PbO \cdot SiO_2$.....	67
4.2.6	Röntgenographische Phasenbestimmung.....	68
4.2.6.1	$PbO \cdot SiO_2$.....	69
4.2.6.2	$3PbO \cdot 2SiO_2$.....	70
4.2.6.3	$2PbO \cdot SiO_2$.....	70
4.2.6.4	Bleisilikate mit mehr als 70 Mol% PbO..	74
4.3	UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM $PbO-Al_2O_3-SiO_2$....	76
4.3.1	Ausgangsmaterial und Untersuchungsbereich..	76
4.3.2	Untersuchungen am Heiztischmikroskop.....	77
4.3.2.1	$PbSiO_3 - Al_2O_3$.....	78
4.3.2.2	$Pb_3Si_2O_7 - Al_2O_3$.....	78
4.3.2.3	$Pb_2SiO_4 - Al_2O_3$.....	79
4.3.3	Lösungsverhalten von Aluminium in Bleisilikatglas.....	85
4.3.4	Thermische und röntgenographische Phasenbestimmung im System $Pb_2SiO_4 - Al_2O_3$.....	87
4.3.5	Analysen der verschiedenen Reaktionsprodukte.....	92

		SEITE
4.4	SPEZIELLE BETRACHTUNGEN DER PHASE X_{Al}.....	97
4.4.1	Qualitative Messung von Gewichtsverlust bzw. -zunahme beim Schmelzen bzw. Kristallisieren der Verbindung X_{Al}.....	100
4.4.2	Massenspektrometrische Untersuchung des Schmelzvorganges.....	102
4.4.3	Quantitative Bestimmung des beim Schmelzen freiwerdenden Sauerstoffs.....	103
4.4.4	Quantitative Bestimmung des vierwertigen Bleis.....	105
4.4.5	Röntgenographische Untersuchungen.....	106
4.5	ERSATZ DES ALUMINIUMS DURCH ANDERE DREIWERTIGE IONEN IN DER VERBINDUNG X_{Al}.....	109
4.5.1	Verbindung X_{Ga}.....	110
4.5.1.1	Herstellung und Analyse.....	110
4.5.1.2	Röntgenographische Untersuchungen.....	112
4.5.2	Weitere Reaktionen von Pb_2SiO_4 mit Ga_2O_3.....	113
4.5.3	Die Verbindungen X_{Cr} und X_{Fe}.....	115
4.6	IR- UND RAMAN-SPEKTROSKOPIE.....	117
4.6.1	Zur Anordnung der SiO_4-Tetraeder.....	118
4.6.2	Zur Koordinationszahl des Aluminiums bzw. Galliums.....	130
4.6.3	Über die Zuordnung der Pb^{2+}-O und Pb^{4+}-O-Banden.....	137

		SEITE
5	VORSCHLÄGE ZUR STRUKTUR-FORMEL VON X_{Al}, X_{Ga} UND 412.....	144
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	145
6.1	UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM PbO-SiO_2.....	145
6.2	UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM PbO - Al_2O_3/Ga_2O_3 - SiO_2.....	146
7	TABELLEN.....	150
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	174

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Natürliche Bleisilikate sind selten; im binären System $PbO-SiO_2$ ist nur Alamosit als $PbSiO_3$ gesichert. Daneben sind (nach STRUNZ 1970) auch einige silikatische Verbindungen bekannt, die neben dem Blei noch weitere Kationen erster Art wie z.B. Mg, Ca, Zn, Fe, Mn sowie Sc und Ga enthalten. Im Anionenkomplex ist das Silizium vereinzelt auch diadoch durch Aluminium ersetzt; außerdem wird auch ein UO_2-haltiges Bleisilikat erwähnt.

Technologisch dagegen sind Bleisilikatsysteme wegen ihrer glasbildenden Eigenschaften von großem Interesse. So verwendet man schon immer Bleigläser aufgrund ihres hohen Lichtbrechungsvermögens in bearbeiteter Form als sogenanntes Bleikristallglas. Es ist relativ weich und zeigt eine geringe Oberflächenspannung beim Schleifprozeß. Neuerdings wird Bleiglas wegen seiner optischen Eigenschaften auch als Bauelement für Lichtleiter eingesetzt. Wegen seines günstigen Ausdehnungsverhaltens gegenüber Metalleinschmelzungen und seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit dienen hochbleihaltige Gläser als Elektrodensockel in der Glühlampen- bzw. Röhrenindustrie.

Die hohe Absorptionsfähigkeit von Bleigläsern für Röntgen- und γ-Strahlen macht dieses Material zu einem wichtigen Werkstoff für den Strahlenschutz. Weit verbreitet ist es daher auch als sogenanntes Weichlotglas mit einer

Transformationstemperatur unter 400° als Verbundglas auf der Frontscheibe von Farbfernsehröhren.

Schließlich wird die starke Flußmittelwirkung des PbO und der hohe Glanz von Bleigläsern bei der Emaillierung von Gegenständen benutzt, die jedoch aus toxischen Gründen nicht mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen dürfen.

Da Bleiglasschmelzen auf mineralische Materialien - wie Korund - stark lösend wirken und somit beim Herstellungsprozeß korundhaltiges Hafenmaterial das Einsatzgut verunreinigt, war es interessant, das bisher weitgehend unbekannte System $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ näher zu untersuchen. In diesem Zusammenhang erscheint es zunächst notwendig, im Teilsystem $PbO-SiO_2$ den zum Teil erheblichen Widersprüchen aus der Literatur nachzugehen. Auf die Untersuchung der beiden anderen binären Teilsysteme $PbO-Al_2O_3$ und $SiO_2-Al_2O_3$ konnte hier verzichtet werden, da sie entweder nicht benötigt wurden oder schon gut aufgeklärt sind.

2 LITERATURÜBERSICHT

2.1 SYSTEM $PbO - SiO_2$

Systematische Untersuchungen in diesem System beschränken sich meistens auf den Bereich $PbO \geq 50$ Mol%. Es sind keine Verbindungen bekannt, die weniger PbO als 50 Mol% enthalten. OTT und MCLAREN (1970) untersuchten das System in den Grenzen von 0 bis 35 Gew% SiO_2 im Subsolidusbereich. Sie geben dafür ein Phasendiagramm an (Abb. 1), in dem sie die Liquiduskurve aus dem Phasendiagramm der Arbeit von GELLER, CRAEMER und BUNTING (1934) übernommen haben. Ein verbessertes Phasendiagramm bezüglich der Liquiduskurve gab BILLHARDT (1969) für das Gebiet von 0 bis 50 Mol% SiO_2 an (Abb. 2). In der Literatur werden aus diesem System fünf Verbindungen, nämlich $PbSiO_3$, $Pb_3Si_2O_7$, Pb_2SiO_4, Pb_3SiO_5 und Pb_4SiO_6 diskutiert.

Bereits TAMMANN (1925) gelang es, Bleimetasilikat als Festkörperreaktion aus PbO und SiO_2 darzustellen. Wird das PbO durch Pb_3O_4 ersetzt (TAMMANN und OELSEN 1930), so sind diese Festkörperreaktionen auch zu beobachten. Das Pb_3O_4 zerfällt dabei bei 590° C, was durch Erhitzungskurven belegt wird, in PbO und Sauerstoff. HEDVALL und ELDH (1936) prüften, ob sich diese Reaktionsfähigkeit im Subsolidusbereich durch Einsatz verschiedener PbO-Modifikationen ändert. Sie konnten im Temperaturbereich von 450° bis 650° C bei Reaktionen von gelbem und rotem PbO mit SiO_2 keinen signifikanten Unter-

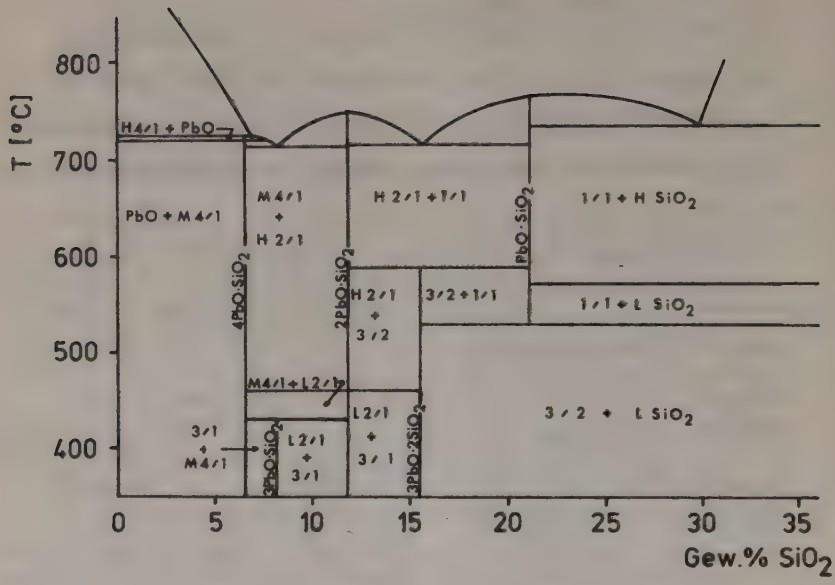

Abb. 1 Phasendiagramm $PbO-SiO_2$ in den Grenzen von 100 bis 35 Gew% SiO_2 nach OTT und MCLAREN (1970)

H = Hochtemperaturmodifikation
M = Mitteltemperaturmodifikation
L = Tieftemperaturmodifikation

Die Zahlenverhältnisse bedeuten:
Molverhältnis PbO/SiO_2

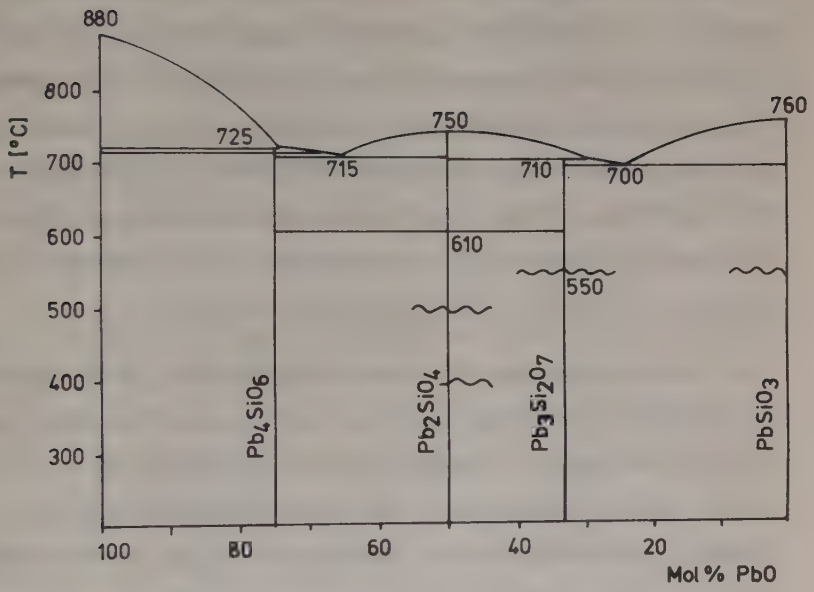

Abb. 2 Phasendiagramm $PbO-PbSiO_3$
nach BILLHARDT (1969)

schied feststellen. Die Geschwindigkeit der Festkörperreaktionen zwischen PbO und SiO_2 im Molverhätlnis 1 : 1 hängt von der Größe der Diffusion des PbO bei der jeweiligen Reaktionstemperatur ab. JAGITSCH (1939) folgerte dies aus Messungen der Geschwindigkeitskonstanten dieser Festkörperreaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen. Wie die anderen Autoren, so konnten auch OTT und MCLAREN (1970) $PbSiO_3$ durch Reaktionen im Subsolidusbereich synthetisieren. Allerdings wird diese Verbindung nach ihren Untersuchungen unterhalb $585^\circ \pm 15^\circ$ C instabil. Die stabilen Phasen in diesem Temperaturgebiet sind $Pb_3Si_2O_7$ und Tiefquarz. Diese Tatsache wurde von keinem der anderen Autoren berichtet.

Bei den Autoren, die das System PbO-SiO_2 nicht nur im Solidusbereich untersucht haben, wird die Existenz der Verbindung $PbSiO_3$ nicht bezweifelt. Bereits HILPERT und NACKEN (1910) fanden diese Verbindung ebenso wie GELLER, CRAEMER und BUNTING (1934). Letztere geben an, daß das Bleimetasilikat bei $764^\circ \pm 3^\circ$ C kongruent schmilzt. Die beiden Eutektika $E_1 = PbSiO_3 - Pb_2SiO_4$ und $E_2 = PbSiO_3 - SiO_2$ liegen bei $716^\circ \pm 3^\circ$ C und 40,5 Mol% SiO_2 und $732^\circ \pm 3^\circ$ C und 61 Mol% SiO_2. Das zweite Eutektikum wird von CALVERT und SHAW (1970) bestätigt, die das Liquidusverhalten im System PbO-SiO_2 in der SiO_2-reichen Region untersuchten. MCMURDIE und BUNTING (1939) und ARGYLE und HUMMEL (1960) untersuchten die von GELLER, CRAEMER und BUNTING gefundene Verbindung röntgenographisch. PAETSCH und DIETZEL (1956) konnten röntgenographisch zwei Modifikationen von Bleimetasilikat finden.

Differentialthermoanalytisch konnten sie jedoch keine Umwandlung feststellen. Während BEREZKINA und CHIZHIKOV (1962) und MYDLAR, NOWOTNY und SEIFERT (1969) nur eine Modifikation finden können, nehmen SMIRNOVA, TICHOMIROV und ALEKSEEV (1967) die Existenz zweier Modifikationen an, obwohl sie die Unterschiede der Infrarotspektren und Röntgendiagramme der beiden Phasen als nicht sehr gravierend bezeichnen. BILLHARDT (1969) findet auch zwei Phasen vom Bleimetasilikat. Die Tieftemperaturmodifikation wandelt sich zwischen 500° und 570° C monotrop in die Hochtemperaturmodifikation um. Die Umwandlung geschieht zu langsam, um sie mit der DTA erfassen zu können.

In der Natur kommt das Bleimetasilikat als das Mineral Alamosit vor. A.L. MACKAY et al. (1952) machten eine Strukturanalyse von Alamosit von der Originallokalität Alamos (Mexiko). Sie stellten fest, daß zwischen Alamosit und Wollastonit keine Isomorphie herrscht, wie sie von PALACHE und MERWIN (1909) vermutet wurde. Es müßten sich in diesem Fall die Gitterabstände in allen drei Dimensionen aufweiten, da Pb^{2+} einen größeren Ionenradius als Ca^{2+} besitzt; das ist aber nicht der Fall. Die Autoren vermuten ein ungefähr hexagonales Gitter mit Si_3O_9-Gruppen. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe von Weissenberg-Aufnahmen durchgeführt. BUCHER und PEACOR (1968) untersuchten ebenfalls die Kristallstruktur des natürlichen Alamosit und kamen zu sehr ähnlichen Gitterkonstanten wie MACKAY, nur gaben sie ß mit 113° 15′ statt mit 120° an. Sie beschrieben die Alamositstruktur als ein aus Tetraederketten parallel $[\bar{1}01]$ aufgebautes Gitter, wobei die

Translationsperiode in dieser Richtung 12 Tetraeder umfaßt. Pb- und O-Atome, die abwechselnd aufeinanderfolgen, bilden eine Schraubung um [010] von der angenäherten Symmetrie 3_1. ITO (1968) stellte Alamosit dar, indem er erst ein Gel der Verbindung herstellte, daß er dann unter unterschiedlichen Bedingungen kristallisieren ließ. Bei einer Temperatur von 500° C und Drucken von 1,4 - 1,8 Kb konnte er in 24 Stunden 5 mm lange Einkristalle züchten. Die Röntgendiagramme des synthetisierten und natürlichen Alamosit stimmen gut überein. Auch MCMURDIE und BUNTING (1939) konnten zeigen, daß die Röntgendiagramme des synthetischen $PbSiO_3$ mit dem Mineral Alamosit übereinstimmen. Nach BILLHARDT (1969) entspricht die Hochtemperaturmodifikation dem natürlichen Alamosit. An Hand von Röntgeneinkristalluntersuchungen bestätigte er die von BUCHER und PEACOR (1968) beschriebene Kettenstruktur für Alamosit.

Während die Verbindung $PbSiO_3$ von allen Autoren bestätigt wird, lediglich über die Anzahl der Modifikationen werden unterschiedliche Angaben gemacht, ist die Existenz der Verbindung $Pb_3Si_2O_7$ umstritten. OTT und MCLAREN (1970) stellten diese Verbindung als Festkörperreaktion dar. Nach ihren Angaben ist $Pb_3Si_2O_7$ nur unterhalb einer Temperatur von 585° ± 15° C stabil. Aus der Schmelze wird diese Verbindung von HILPERT und NACKEN (1910) synthetisiert. Während GELLER, CRAEMER und BUNTING (1934) eine Verbindung der Zusammensetzung $3PbO \cdot 2SiO_2$ nicht finden konnten, ist KORDES (1939) sicher, nachweisen zu können, daß $Pb_3Si_2O_7$ aus

der Schmelze kristallisiert. Es wird allerdings erwähnt, daß sich diese Kristalle leicht in $PbSiO_3$ und Pb_2SiO_4 umwandeln. Aus Laue-Aufnahmen folgert er für $Pb_3Si_2O_7$ eine hexagonale Symmetrie. ARGYLE und HUMMEL (1960) versuchten, das Bleidisilikat als Festkörperreaktion und als Entglasungsreaktion eines Glases der entsprechenden Zusammensetzung dazustellen. Dieser Versuch mißlang. Die Röntgenanalyse ergab für alle Reaktionen ein Gemisch aus $PbSiO_3$ und Pb_2SiO_4. Bei Normalbedingungen sollte das Bleidisilikat nach ihren Untersuchungen nicht existieren. BEREZKINA und CHIZHIKOV (1962) dagegen konnten diese Verbindung darstellen, allerdings nur, wenn lange genug (etwa 24 Stunden) nahe der Schmelztemperatur getempert wurde. Anschließend wurde die Probe in Wasser abgeschreckt. Bei unzureichender Temperzeit oder bei langsamer Abkühlung fanden sie aufgrund der röntgenographischen Analyse Bleiortho- und Bleimetasilikat. Sie folgerten, daß die Verbindung $3PbO \cdot 2SiO_2$ nur in einem schmalen Temperaturbereich nahe am Schmelzpunkt stabil ist. Das wird aber gerade von BILLHARDT (1969) bezweifelt. Es ist ihm nicht gelungen, eine Verbindung $Pb_3Si_2O_7$ nach dieser Methode darzustellen. Er kann sie im Gegensatz dazu nur aus rasch unterkühlten Schmelzen dieser Zusammensetzung unterhalb einer Temperatur von 680° C synthetisieren. Die Kristallisation des Bleipyrosilikats aus der Schmelze oder durch Tempern nahe der Schmelztemperatur, wie sie von KORDES (1939) und BEREZKINA und CHIZHIKOV (1962) beschrieben wird, ist deshalb nicht möglich, weil $Pb_3Si_2O_7$ bei 710° C inkongruent schmilzt und dabei in Pb_2SiO_4 und Schmelze zerfällt. BILLHARDT findet für das Bleipyrosilikat

zwei Modifikationen, je nachdem ob er das schnell aus der Schmelze abgeschreckte Glas unterhalb oder oberhalb 550° C kristallisieren läßt. Das Röntgendiagramm der Tieftemperaturmodifikation, bei BILLHARDT mit Phase X_o bezeichnet, konnte zum größten Teil hexagonal indiziert werden. Aufgrund der Röntgenbeugungsdaten wird es für möglich gehalten, daß diese Phase X_o zum Apatit-Pyromorphit-Strukturtyp gehört, bei dem die Anionenplätze ausschließlich durch Silikatgruppen besetzt sind. Die Hochtemperaturmodifikation ist aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen isotyp mit dem Mineral Barysilit. Die beiden Modifikationen konnten auch durch längeres Tempern nicht ineinander übergeführt werden.

Das natürliche Mineral Barysilit ist jedoch kein reines Bleisilikat. GLASSER (1964) gibt an, daß die chemischen Analysen einen gewissen Mangangehalt in der Verbindung ergeben. Aus den Analysen schloß er als Formeleinheit $Pb_4(Mn,...)Si_3O_{11}$, wobei die Elementarzelle drei Formeleinheiten enthält. Die Kristallsymmetrie gibt er als rhomboedrisch an. Bei 730° ± 30° C findet er einen Umwandlungspunkt, bei dem sich das Mineral in eine Hochtemperaturmodifikation umwandeln soll. LAJZEROWICZ (1965) und ITO und FRONDEL (1967) halten das Barysilit für ein Gruppensilikat. Sie geben allerdings unterschiedliche Formeln an; nämlich LAJZEROWICZ: $MnPb_8 \cdot 3(Si_2O_7)$ und ITO und FRONDEL: $MnPb_5(Si_2O_7)_2$. LAJZEROWICZ findet durch Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Infrarotspektren und Einkristallaufnahmen, daß die Pyrosilikatgruppe $Si_2O_6^{6-}$ nicht linear sondern

gewinkelt ist, wobei der Winkel 133° beträgt. ITO und FRONDEL (1967) gelang die Darstellung des Barysilit, wobei sie das Mn auch vollkommen durch Fe, Ca, Ni, Zn, Cd, Mg oder Ca ersetzen. Die Darstellung erfolgte, indem ein Gel der entsprechenden Zusammensetzung entweder an der Luft auf 600° bis 800° C erhitzt oder hydrothermal bei Temperaturen von 200° bis 550° C und Drucken von 1500 bis 3000 bar behandelt wurde. Weder ITO und FRONDEL noch LAJZEROWICZ noch GLASSER ist die Darstellung eines reinen Bleipyrosilikates gelungen. Diese Synthese gelang BILLHARDT (1969). Er bestätigte durch seine Untersuchungen zunächst die von LAJZEROWICZ (1965) angegebene Formel $Pb_8X(Si_2O_7)_3$ als richtig. X kann durch die Kationen, wie sie auch von ITO und FRONDEL aufgeführt wurden, ersetzt werden. Darüberhinaus ersetzte BILLHARDT aber X auch durch Sr, Ba und Pb. Alle Verbindungen sind dem Barysilit isotyp. Allerdings konnte zwischen natürlichem Barysilit und dem "Pb-Barysilit" keine Isomorphie festgestellt werden.

Die Existenz des Bleiorthosilikates wird in der Literatur nicht umstritten. Nach Untersuchungen von JAGITSCH und BENGTSON (1946) entsteht es stets primär bei Festkörperreaktionen zwischen PbO und SiO_2. OTT und MCLAREN (1970) stellen es auch als Festkörperreaktion dar und finden von dieser Verbindung zwei Modifikationen mit einem Umwandlungspunkt bei 460° ± 15° C. Während HILPERT und NACKEN (1910) und GELLER, CRAEMER und BUNTING (1934) nur eine Modifikation von Pb_2SiO_4 beschreiben, konnten PAETSCH und DIETZEL (1956)

mit Hilfe der Differentialthermoanalyse zwischen 620° und 630° C eine Modifikationsänderung des Bleiorthosilikates feststellen. BEREZKINA und CHIZHIKOV (1962) und SMIRNOVA, TICHOMIROV und ALEKSEEV (1967) beschreiben zwei Modifikationen. BEREZKINA und CHIZHIKOV schließen aus der größeren Anzahl der Linien auf dem Röntgendiagramm der Hochtemperaturmodifikation, daß sie eine niedrigere Symmetrie oder eine größere Elementarzelle als die Tieftemperaturmodifikation haben muß. Auch MYDLAR, NOWOTNY und SEIFERT (1969) folgern aus ihren Einkristallaufnahmen, daß zwei Modifikationen von Bleiorthosilikat existieren müssen. BILLHARDT (1969) gelang es, drei bei Raumtemperatur stabile Modifikationen zu unterscheiden. Von der Hochtemperaturmodifikation konnten Einkristallaufnahmen hergestellt werden, die eine monokline Symmetrie ergaben. Aus DTA-Untersuchungen läßt sich eine zweite Hochtemperaturmodifikation vermuten, die nur bei höheren Temperaturen stabil ist. Die Mitteltemperaturmodifikation unterschied sich nicht sehr stark in ihrem Röntgendiagramm von der Hochtemperaturmodifikation. Es soll aber darüberhinaus noch eine zweite Mitteltemperaturmodifikation nur bei höherer Temperatur existieren. Die Tieftemperaturmodifikation wurde gewonnen, indem eine gemörserte Glasprobe bei 400° C getempert wurde. Das Bleiorthosilikat schmilzt kongruent. Die Schmelztemperatur wird von GELLER, CRAEMER und BUNTING (1934) und von BILLHARDT (1969) mit 743° und 750° C angegeben.

Als weitere mögliche Phase im System $PbO-SiO_2$ wird die Verbindung $3PbO \cdot SiO_2$ diskutiert. Bereits HILPERT und NACKEN (1910) gaben an, daß diese Verbindung aus der Schmelze kristallisiert. OTT und MCLAREN (1970) können sie als Festkörperreaktion feststellen. Sie geben aber an, daß $3PbO \cdot SiO_2$ nur unterhalb einer Temperatur von $430^\circ \pm 10^\circ$ C stabil ist. Die Versuche von ARGYLE und HUMMEL (1960), diese Verbindung als Festkörperreaktion darzustellen, scheiterten. Mittels röntgenanalytischer Untersuchungen finden sie als Reaktionsprodukte immer ein Gemisch von Pb_4SiO_6 und Pb_2SiO_4. Auch von GELLER, CRAEMER und BUNTING (1934) und von BEREZKINA und CHIZHIKOV (1962) konnte dieses Bleisilikat nicht synthetisiert werden. BEREZKINA und CHIZHIKOV bestätigen die Angaben von ARGYLE und HUMMEL, daß $3PbO \cdot SiO_2$ keine eigene Verbindung darstellt. Sie finden, daß es sich bei Reaktionsprodukten aus Schmelzen der Zusammensetzung $3PbO \cdot SiO_2$ stets um ein Zweiphasengemisch aus $4PbO \cdot SiO_2$ und $2PbO \cdot SiO_2$ handelt.

Als bleireichste Verbindung im System $PbO-SiO_2$ wird $4PbO \cdot SiO_2$ erwähnt. Als Festkörperreaktion wird diese Verbindung lediglich von OTT und MCLAREN (1970) dargestellt. GELLER, CRAEMER und BUNTING (1934) finden drei Modifikationen: eine α-Form, stabil oberhalb $720^\circ \pm 1^\circ$ C, eine ß-Form, stabil zwischen 155° und 720° C und eine γ-Form, die unterhalb 120° C stabil ist. MCMURDIE und BUNTING (1939) untersuchten diese Ergebnisse röntgenographisch und konnten bei Zimmertemperatur nur die α- und

γ-Modifikation unterscheiden. Diese Untersuchungen wurden von ARGYLE und HUMMEL (1960) wiederholt. Sie geben nur das Röntgendiagramm der γ-Modifikation an, bestätigen aber durch dilatometrische Untersuchungen bei 120° bis 150° C einen Modifikationswechsel von der γ- in die ß-Form. Eine Umwandlung von der ß- in die α-Form konnten sie mit dieser Methode nicht feststellen, weil der Umwandlungspunkt nach den Angaben von GELLER, CRAEMER und BUNTING nur 5° C unter dem Schmelzpunkt liegt. BEREZKINA und CHIZHIKOV (1962) stellten Pb_4SiO_6 als Verbindung dar. Sie konnten aber nicht zwischen verschiedenen Modifikationen unterscheiden. MYDLAR, NOWOTNY und SEIFERT (1969) bestätigten zwar die α- und ß-Modifikation, konnten jedoch die γ-Modifikation nicht finden. BILLHARDT (1969) dagegen bestätigt die Angaben von MCMURDIE und BUNTING (1939), indem er röntgenographisch auch nur die α- und γ-Modifikation finden kann, da sich die ß-Modifikation am Umwandlungspunkt spontan in die jeweils andere Modifikation umwandelt. Der inkongruente Schmelzpunkt bei 725° C, wie er von GELLER, CRAEMER und BUNTING gefunden wurde, an dem die Verbindung in PbO und Schmelze zerfällt, wird von ihm bestätigt.

Wegen der interessanten Verwendungsmöglichkeiten der Bleisilikatgläser in der Technik, wie sie eingangs kurz geschildert wurden, beschäftigen sich viele Autoren mit Untersuchungen dieser Gläser. Eine Übersicht über Emails und Schmelzfarben, die vorwiegend auf $PbO-SiO_2-B_2O_3$-Gläsern ba-

sieren, geben KOHL (1936) und PETZOLD (1955). Die Verwendung dieser bleihaltigen Emails ist allerdings wegen ihrer Toxidität eingeschränkt. Die Glasigkeit im System $PbO-SiO_2$ untersuchte KORDES (1939) und es gelang ihm, durch Abschrecken kleinerer Substanzmengen, Gläser bis zu einem Gehalt an PbO von 75 Mol% zu erhalten. Ersetzt man das Silizium durch Germanium, lassen sich solche hochbleihaltigen Gläser nicht herstellen. MERKER und WONDRATSCHEK (1957) verglichen die Glasigkeit von Bleiorthosilikat und Bleiorthogermanat. Letzteres konnten sie nur dann glasig erhalten, wenn der Schmelze etwas Al_2O_3 hinzugefügt wurde. Sie nehmen an, daß das Al^{3+}-Ion in diesem Fall die Koordinationszahl 4 besitzt und als Netzwerkbildner auftritt.

Die Struktur der Bleisilikatgläser ist abhängig von ihrer Zusammensetzung. PEPPERHOFF (1954), der IR-Reflexionsspektren von den Bleigläsern aufnahm, konnte immer dann Anomalien in den Spektren feststellen, wenn die Zusammensetzung der Gläser einer im kristallinen Zustand auftretenden Verbindung entspricht. LEVENTHAL und BRAY (1965)können durch NMR-Untersuchungen an Gläsern aus dem System zeigen, daß die Pb-O- und Si-O-Strukturen in den Gläsern ähnlich oder identisch denen der entsprechenden kristallinen Verbindungen sind. Die Gläser bestehen also aus einem statistischen Netzwerk von Strukturgruppen, wie sie für die kristallinen Verbindungen charakteristisch sind. KROGH-MOE (1958) deutete die Strukturen der Bleisilikatgläser als mehr oder weniger verzerrte Würfel aus Pb-Ionen, in denen eine SiO_4-Gruppe untergebracht werden

kann. Es sind aber nicht alle Würfel mit SiO_4-Gruppen besetzt, was das verhältnismäßig große Molvolumen der Bleisilikate erklärt. Bei einer Zusammensetzung beispielsweise von $PbO \cdot 0,7SiO_2$ wären 30 % der Bleiwürfel leer. Nach SCHOLZE (1965) steigt das Molvolumen mit steigendem PbO-Gehalt im Glas an.

Mit der Färbung der Bleisilikatgläser, die - wie bereits KORDES (1939) beschreibt - die Gläser mit einem höheren PbO-Gehalt als 50 Mol% zeigen, beschäftigen sich VOGEL und HEINDORF (1963). Bei PbO-Konzentrationen von weniger als 50 Mol% tritt das Bleiion als Netzwerkwandler auf und wird nach Sauerstoffbrückensprengung in die Hohlräume des Glasnetzwerkes eingelagert. Bei 50 bis 60 Mol% PbO im Silikatglas tritt ein Funktionswechsel des Bleiions ein. Jetzt tritt das Pb-Ion auch in tetraedrischer Koordination als Netzwerkbildner auf. Da dieses tetraedrisch koordinierte Pb-Ion vierwertig sein soll, gibt es zwischen Pb^{2+} und Pb^{4+} ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht. Auch LEVENTHAL und BRAY (1965) und MCMILLAN (1964) vertraten die Auffassung, daß die Bleisilikatgläser mit hohem Bleigehalt nicht mit der Netzwerktheorie interpretiert werden dürfen, weil bei höheren Bleigehalten im Glas als im Bleiorthosilikat kein kontinuierliches Netzwerk von SiO_4-Tetraedern mehr angenommen werden kann. MCMILLAN hält es für möglich, daß die Bleiionen, die stark polarisierbar sind, Brückenpositionen zwischen benachbarten SiO_4-Tetraedern einnehmen und so an der Netzwerkbildung beteiligt sind.

Hochbleihaltige Silikatgläser zeigen häufig braune Verfärbungen, die reversibel sind. Diese Tatsache wird von VOGEL und HEINDORF (1963) auf eine Sauerstoffübersättigung in der Schmelze zurückgeführt, wodurch das von ihnen angenommene Gleichgewicht $Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb^{4+}$ mehr nach der rechten Seite hin verschoben wird und es gleichzeitig zu einer Ausscheidung von dispersem PbO_2 kommt. Da, wie aus der Literatur bekannt ist, vierwertiges Blei nur bis zu Temperaturen von etwa 600° C stabil ist, ist es fraglich, ob es bei den Bildungsbedingungen der Bleisilikatgläser zur Oxydation des Bleis bzw. zur PbO_2-Ausscheidung kommen kann.

Die Verteilung der Pb-Ionen im Silikatglas darf nicht als statistisch angesehen werden, wie VOGEL und HEINDORF (1963) durch elektronenmikroskopische Untersuchungen nachweisen. Sie finden, daß eine SiO_2-reiche Bleisilikatphase hochdispers in ein sehr bleireiches Grundglas eingelagert ist. Das wird bestätigt durch die Tatsache, daß bei der Kristallisation eines hochbleihaltigen Glases eine Ausscheidung von Tridymit und Cristobalit erfolgt.

Da die physikalischen Eigenschaften der Bleisilikatgläser wie z.B. Dichte, optische Eigenschaften, Oberflächenspannung, elektrische Leitfähigkeit stark vom PbO-Gehalt im Glas abhängen, sind Kenntnisse über die Verdampfungsrate des PbO bei der Glasherstellung wichtig. ANDERSEN (1919) hält sie für so gering, daß mit einer merklichen Änderung der Brechungsindizes bei der Herstellung optischer Gläser nicht zu rechnen ist. Er stellt fest, daß die Verdampfungsrate in

gerührten Schmelzen wesentlich größer ist als in ungerührten. Außerdem bemerkt er, daß die Verdampfungsrate bei einer ungerührten Schmelze während einer langen Erhitzung beträchtlich fällt. Diese Tatsache erklärt er dadurch, daß die Oberfläche der Schmelze aus einer PbO-ärmeren Schicht besteht, durch die das Bleioxid erst hindurchdiffundieren muß, bevor es verdampfen kann. Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung gelangt YURKOV (1963) durch folgende Überlegung: Er setzt voraus, daß die Bleisilikatschmelzen $PbSiO_3$- und Pb_2SiO_4-Strukturgruppen enthalten. Die Bildung dieser Gruppen erklärt er mit den Gleichungen

$$1) \quad PbO + SiO_2 \longrightarrow PbSiO_3$$

$$2) \quad 2PbO + SiO_2 \longrightarrow Pb_2SiO_4$$

Bei einer Temperatur von mehr als 870° C kehren sich die Gleichungen 1) und 2) um, so daß ungebundenes PbO und SiO_2 in der Schmelze vorliegen. Der dadurch mit steigender Temperatur anwachsenden Verdampfung des PbO wirkt aber entgegen, daß das ungebundene SiO_2 ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die Schmelze hat und deshalb an der Oberfläche der Schmelze eine an Kieselsäure reiche Schicht bildet, durch die das PbO hindurchdiffundieren muß. HEDVALL und JAGITSCH (1950) untersuchten die Flüchtigkeit des PbO zwischen 680° und 800° C und stellten fest, daß die Verdampfung des Bleioxids eine lineare Funktion der Zeit ist. Bei Festkörperreaktionen ist die Verdampfung auf die Kontaktreaktion zwischen Preßpastillen praktisch ohne Einfluß.

Zur Aufklärung der Reaktionskinetik wurden die Diffu-

sions- und Reaktionskonstanten für einige Bleisilikate und Bleigläser untersucht. LINDNER, KARNIK und LÖWENHARD (1951) untersuchten die Selbstdiffusion von Pb in $PbSiO_3$ und Pb_2SiO_4. Es ergaben sich Anomalien für die Werte der Diffusionskonstante und zwar für das Bleimetasilikat bei 585° C und für das Bleiorthosilikat bei 620° C. Eine kristallographische Umwandlung konnte in diesem Temperaturbereich mittels DTA-Untersuchungen nur beim Bleiorthosilikat festgestellt werden. Es wurde gefolgert, daß sich hier zwei Diffusionsvorgänge, nämlich die Gitterdiffusion und die Diffusion auf inneren Grenzflächen überlagern. Für die Selbstdiffusionskonstante des Si in Bleisilikaten fand LINDNER (1956) einen um vier Größenordnungen niedrigeren Wert als für Pb. Die Reaktionskonstante für die Bildungen

$PbO + PbSiO_3 \longrightarrow Pb_2SiO_4$ und $SiO_2 + Pb_2SiO_4 \longrightarrow 2PbSiO_3$

stimmen bei 650° C gut mit den Daten von JAGITSCH und BENGTSON (1946) überein. Die höhere Bildungskonstante bei hohen Temperaturen dieser Autoren erklärt er damit, daß die Glasphase des Ausgangsmaterials nicht vollständig rekristallisiert war und daß die Beweglichkeit des Pb in der Glasphase viel größer ist als in kristallisierten Substanzen. Zwischen Reaktionskonstante und Selbstdiffusionskonstante des Bleis liegt ein so großer Unterschied, daß die Bleiselbstdiffusion für die Reaktion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Es wird vermutet, daß dies die Diffusion der Sauerstoffionen ist. Nach JAGITSCH und BENGTSON (1946) erfolgt der Sauerstofftransport bei Reaktionen zwischen Preßlingen aus $PbO/PbSiO_3$ und PbO/Pb_2SiO_4 nur durch ungeladenes PbO. Die

Bleidiffusion im Bleimetasilikatglas untersuchten LINDNER, HASSENTEUFEL und KOTERA (1960) im Temperaturbereich von 300° bis 600° C mit den Bleiisotopen Pb-212 und Pb-210. Sie konnten zeigen, daß für das Bleimetasilikat die Größe der Ionenbeweglichkeit im glasigen und geschmolzenen Zustand sehr ähnlich ist. SCHAEFER und OEL (1969) bestimmten die Sauerstoffselbstdiffusion in Bleigläsern und stellten fest, daß PbO zu den wenigen Oxiden gehört, bei denen die Metalldiffusion kleiner als die Sauerstoffdiffusion ist. In den Bleigläsern (69 Mol% und 33 Mol% PbO) ist die Sauerstoffdiffusion dagegen kleiner und entspricht der Größe der Bleidiffusion im Bleimetasilikatglas. Die Bleidiffusion ist im glasigen Bleimetasilikat größer als im kristallinen. Da hier nach LEVENTHAL und BRAY (1965) keine Änderung des chemischen Bindungszustandes vorliegt, wird diese Tatsache durch eine Abstandsvergrößerung struktueller Baueinheiten untereinander erklärt. Die Blei-Sauerstoffkonfiguration des Bleimetasilikatglases liegt nach ihren Vorstellungen bei allen Bleisilikaten von 0 bis 50 Mol% PbO vor. Da die Bindung des Bleioxids vorwiegend kovalent ist, nimmt mit steigendem PbO-Gehalt der kovalente Bindungscharakter der Bleisilikate zu. Aus Leitfähigkeitsversuchen und aufgrund elektrolytischer Messungen schließen sie, daß sowohl die Blei- als auch die Sauerstoffselbstdiffusion im Bleimetasilikatglas in einem Temperaturbereich von 100° bis 340° C atomar erfolgt. Die Leitfähigkeit wird durch H^+-Ionen oder Elektronen bewirkt. Durch weitere Diffusionsmessungen in Bleigläsern fand SCHAEFER (1971), daß sich der Sauerstoffselbstdiffusions-

koeffizient im Glas dem Diffusionswert des Bleioxids nähert, wenn der PbO-Gehalt im Glas steigt.

2.2 SYSTEM $PbO - Al_2O_3 - SiO_2$

Über das Dreistoffsystem $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ gibt es in der Literatur leider nur sehr wenige Angaben. GELLER und BUNTING (1943) untersuchten das Dreistoffsystem $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ und fanden drei definierte Verbindungen. Sie vermuteten noch vier weitere Verbindungen, die aber nicht bestimmt werden konnten. Die drei definierten Verbindungen werden folgendermaßen beschrieben: $8PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ kristallisiert in plattigen Tafeln von hellbrauner Farbe bei der Betrachtung im durchscheinenden Licht. Die Röntgendiagramme wurden nicht ausgewertet. Die Verbindung schmilzt inkongruent bei $735^\circ \pm 5^\circ$ C und zerfällt in $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ und Schmelze. Auch diese Verbindung kristallisiert in plattigen Kristallen. Das Röntgendiagramm ließ sich hexagonal indizieren. Bei 837° C schmilzt die Verbindung wieder inkongruent, indem sie in eine unbestimmte Verbindung und Schmelze zerfällt. Letztere Verbindung schließlich soll auch wieder inkongruent schmelzen und dabei in Schmelze und Korund zerfallen. Als weitere Verbindung wird $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ angegeben, welche bei 811° C kongruent schmilzt.

GIBBS, TURNER und BLOSS (1962) fanden für diese Verbindung eine tetragonale Struktur mit den Identitätsabständen $a_o = 11{,}723$ Å und $c_o = 8{,}044$ Å

BESBORODOW und MELNIK (1959) untersuchten die Eigenschaften von Gläsern im System PbO-Al_2O_3-SiO_2 im Hinblick auf die Verwendbarkeit der Gläser zu Emails. Es werden Ausdehnungskoeffizienten und Wasserbeständigkeit der Gläser angegeben. Als Nachteil der Verwendbarkeit wird die zu große Zähflüssigkeit bei verhältnismäßig hohen Temperaturen angeführt.

3 ALLGEMEINE GRUNDLAGEN ÜBER SILIKATISCHE SYSTEME

Mehrstoffsysteme werden durch ihre Zustands- oder Phasendiagramme charakterisiert. Diese stellen die Gleichgewichte verschiedener Phasen in Abhängigkeit von den Größen Druck (p), Temperatur (T) und Konzentration (x) dar. Bei silikatischen Systemen wird häufig die isobare $(T, x)_p$ Darstellung bevorzugt, d.h. dann, wenn bei Atmosphärendruck gearbeitet wird und kleine Druckänderungen die Gleichgewichtslage im kondensierten System kaum verändern. Dazu kommt, daß bei silikatischen Systemen die Gasphase im allgemeinen unberücksichtigt bleiben kann, weil die Dampfdrucke der Silikate bei gewöhnlichen Versuchsbedigungen verschwindend klein sind. Für

Systeme mit leicht flüchtigen Komponenten, wie im Fall des vorliegenden Systems mit PbO, muß die Verdampfung überprüft werden.

Bei silikatischen Systemen wird das durch das Phasendiagramm beschriebene Gleichgewicht oft nur zögernd erreicht. Die Gründe dafür sind in dem schlechten Kristallisationsverhalten vieler Silikate oder in den Reaktionshemmungen bei einem Modifikationswechsel zu suchen. Jedenfalls sagen diese Zustandsdiagramme nichts über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung aus.

Grundlegende Bedeutung für die Betrachtung von Gleichgewichten und für das Aufstellen von Phasendiagrammen hat bekanntlich die Gibbs'sche Phasenregel. Es besteht zwischen den Phasen (P), Komponenten (K) und Freiheitsgraden (F) folgende Beziehung: $F + P = K + 2$. Unter Phasen versteht man die Anteile eines Systems, die in sich homogen und durch Grenzflächen voneinander getrennt sind. Als Komponenten bezeichnet man die Stoffe, aus denen man unabhängig voneinander die Zusammensetzung jeder am Gleichgewichtszustand beteiligten Phase durch eine chemische Gleichung darstellen kann. Der Freiheitsgrad ist definiert als die Anzahl der Zustandsbedingungen Temperatur, Druck und Konzentration, die willkürlich festgelegt werden müssen, um den Zustand eines Systems, d.h. die Anzahl der sich im Gleichgewicht befindlichen Phasen zu bestimmen. In silikatischen Systemen, unter der Voraussetzung, daß die Gasphase unberücksichtigt bleiben kann, vermindert sich die Zahl der Freiheitsgrade um 1 und lautet dann:

$F + P = K + 1.$

Für die Aufstellung eines Phasendiagrammes müssen zunächst die verschiedenen Phasen mit den zugehörigen Umwandlungs-, Schmelz-, Zerfalls- und Reaktionstemperaturen bestimmt werden. Während man zur Identifikation der Phasen im allgemeinen mikroskopische und röntgenanalytische Methoden benutzt, dienen für die Bestimmung der Umwandlungs-, Schmelz-, Zerfalls- und Reaktionstemperaturen verschiedene Methoden thermischer oder auch elektrischer Art. Kommt es bei Temperaturänderungen im System zu einer raschen Einstellung des Gleichgewichts, so können z.B. dynamische Verfahren wie die Differentialthermoanalyse (DTA) angewendet werden. Wird dagegen das Gleichgewicht nur langsam erreicht, so muß ein statisches Verfahren, z.B. die Abschreck- (Quenching-) methode angewendet werden.

Untersuchungen durch dynamische Verfahren werden in den meisten silikatischen Systemen durch die Neigung zur Unterkühlung, d.h. verzögerte Kristallisation, also durch eine zu langsame Einstellung des Gleichgewichts erschwert. Deshalb lassen sich bei DTA-Untersuchungen keine Abkühlungskurven heranziehen, sondern man ist auf die thermischen Effekte der Aufheizkurven angewiesen, weil die Differenz zwischen Schmelz- und Kristallisationstemperaturen erheblich sein kann. Oft ist überhaupt keine Kristallisation festzustellen und die Schmelzen erstarren vollständig glasig; in solchen Fällen muß man mit der Quenchingmethode arbeiten. Aber auch diese Methode

ist nicht uneingeschränkt brauchbar, denn in Fällen mit reversiblen Modifikationswechseln wird nur die Modifikation bei Zimmertemperatur sichtbar und höher temperierte Phasen werden übersprungen. Deshalb ist es oft sinnvoll, mit beiden Untersuchungsverfahren zu arbeiten.

Eine direkte Möglichkeit zur Bestimmung von Phasendiagrammen bietet die Beobachtung unter einem Heiztischmikroskop. Dabei ist allerdings die Temperaturbestimmung ungenau und bis etwa 1200° C begrenzt, wertvoll dagegen ist der unmittelbare Einblick in das Reaktionsgeschehen. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen wurde deshalb für die thermische Analyse, d.h. für das Temperatur-Konzentrationsverhalten, die DTA, die Quenchingmethode und das Heiztischmikroskop benutzt. Für die Identifizierung der verschiedenen Verbindungen und Modifikationen wurden zahlreiche Bestimmungsverfahren angewendet. In der Reihenfolge ihrer Bedeutung für die vorliegenden Untersuchungen sind dies: Röntgenanalyse, Elektronenstrahlmikroanalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse, chemische Analyse, Mikroskopie, IR- und Ramanspektroskopie sowie Atomabsorptionsspektroskopie und Massenspektrometrie.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 UNTERSUCHUNGSMETHODEN

4.1.1 Differentialthermoanalyse und Quenchingmethode

Für die Festlegung der Umwandlungs-, Schmelz-, Zerfalls- und Reaktionstemperaturen wurde in dieser Arbeit die Differentialthermoanalyse (DTA) benutzt. Die DTA ist, wie erwähnt, eine dynamische Methode, bei der man die Differenztemperatur zwischen einer zu untersuchenden Probe und einer Vergleichsprobe während der Aufheizung oder Abkühlung in Abhängigkeit von der Probentemperatur mißt. Die Vergleichsprobe sollte im untersuchten Temperaturbereich keine thermischen Effekte zeigen und außerdem ein ähnliches Wärmeleitverhalten wie die Probensubstanz haben, um ein zu starkes Driften der Differenztemperaturen zu verhindern. In dieser Arbeit wurde als Inertsubstanz, wie häufig, Al_2O_3 verwendet.

Da bei den Differentialthermoanalysen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, auch die Schmelzpunkte der untersuchten Silikate bestimmt werden sollten, mußte eine Meßkopfanordnung gewählt werden, die verhindert, daß das Thermoelement mit der Schmelze direkt in Berührung kommt und dadurch beschädigt werden kann. Es wurde nach der von BOERSMA (1955) vorgeschlagenen Methode gemessen. Probe und Inertsubstanz befinden sich in kleinen Tiegeln, die direkt auf Thermoelemente gesetzt werden. Die Reaktionswärme wird hier vom Tiegel ab-

sorbiert und über das Thermoelement abgeleitet. Bedingung ist allerdings, daß sich der Tiegel in der heißesten Stelle des Ofens befindet, damit die Wärmeableitung über das Thermoelement erfolgt. Als Thermoelement dienten für alle Messungen Pt-PtRh; das Tiegelmaterial war in jedem Fall Platin.

Auf eine quantitative Auswertung der DTA, etwa hinsichtlich einer Bestimmung der Wärmeinhalte der Reaktionen, wurde verzichtet, da sie wie DEEG (1956) zeigte, sehr problematisch ist. Es wurden mit dieser Methode lediglich die Temperaturen der verschiedenen Reaktionen im untersuchten System festgelegt.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit der DTA-Anlage L 61 von Linseis durchgeführt (schematische Darstellung in Abb. 3). Zum Aufheizen der Probe wird ein Kanthalbandofen verwendet, dessen Heizspannung von einer Steuereinrichtung so geregelt wird, daß die Aufheizungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit annähernd linear verläuft (Abb. 4). Die Proben- und Differenztemperaturen werden von einem Kompensationsmeßschrank der Firma Hartmann & Braun registriert. Die Linearität der Aufheizgeschwindigkeit ist nicht nur für die gute Reproduzierbarkeit der thermischen Effekte sondern auch für die Stabilität der Nullinie verantwortlich. Deshalb verläuft die Nullinie am Anfang eines Experimentes nicht linear, weil es eine endliche Zeit dauert, bis der Ofen von der Aufheizgeschwindigkeit 0° C/min auf 10° C/min gebracht wird. Bei dem verwendeten Ofen dauerte es etwa 10 Minuten.

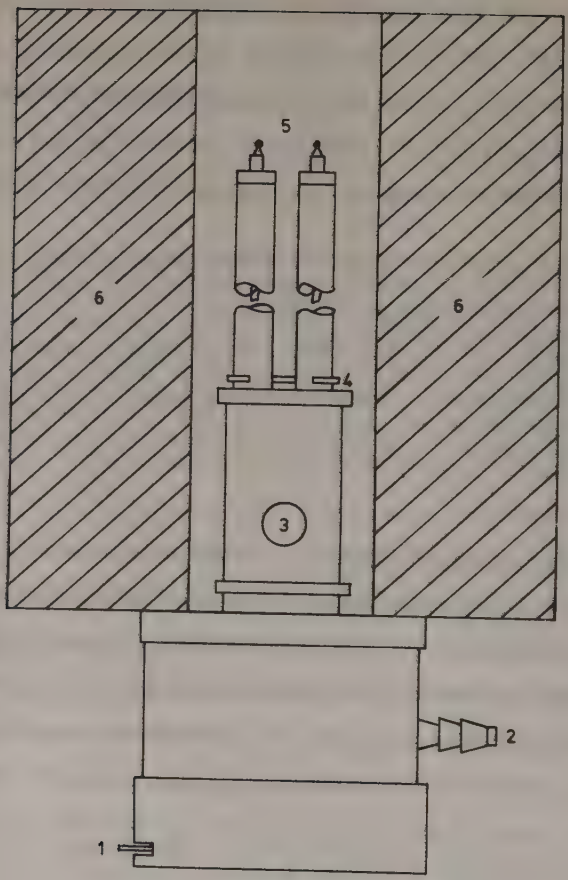

Abb. 3 Schematische Darstellung der DTA-Apparatur (nach Linseis)

1 = Schraube zur Höhenverstellung eines Thermoelementes
2 = Gaseinlaß
3 = Gasaustritt in den Probenraum
4 = Justierklammer für die Thermoelemente
5 = Thermoelemente
6 = Ofen

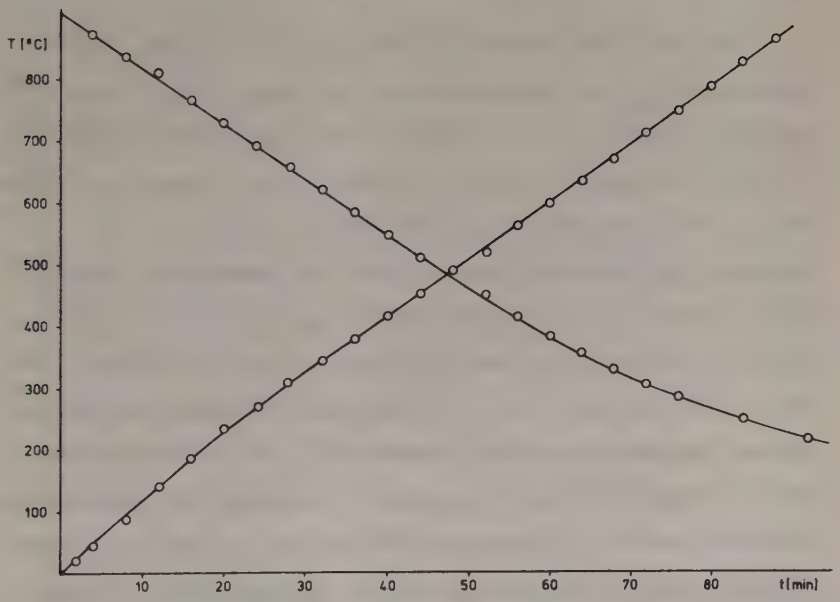

Abb. 4 Aufheiz- und Abkühlungskurve der DTA-Anlage

Die Temperatureichung der Apparatur wurde nach einem Vorschlag von BARSHAD (1952) durchgeführt, indem die Umwandlungspunkte von NH_4NO_3 und SiO_2 und die Schmelzpunkte von NH_4NO_3 und NaCl bestimmt wurden (Abb. 5).

Um eine gute Reproduzierbarkeit zu erreichen, ist es erforderlich, die Probenanordnung im Meßkopf sowie Tiegelmaterial, Geometrie der Probenhalterung und Thermoelemente für alle Messungen konstant zu halten. Die Einwaage der Probe betrug bei allen Messungen etwa 300 mg. Die Fläche der DTA-Peaks ist ungefähr proportional der umgesetzten Wärmemenge (exakt der umgesetzten Wärmemenge pro Zeiteinheit) und damit proportional der Einwaage. Zu große Einwaagen haben jedoch den Nachteil, daß die thermischen Effekte verbreitert werden, bedingt durch die längere Zeit, die benötigt wird, bis die Temperaturfront die ganze Probenmenge durchlaufen hat. Außerdem sind die thermischen Effekte von der Größe der spezifischen Wärme sowie der Masse der Thermoelemente und des Tiegels abhängig. Die thermischen Effekte sind umso größer, je kleiner die spezifische Wärme und die Masse von Thermoelement und Tiegel sind.

Die Abhängigkeit von der Packungsdichte kann bei dieser Meßanordnung vernachlässigt werden. Die Korngröße sollte allerdings bei allen Messungen gleich sein, da sich mit der Korngröße die Wärmeleitfähigkeit ändert (BARRALL und ROGERS 1962).

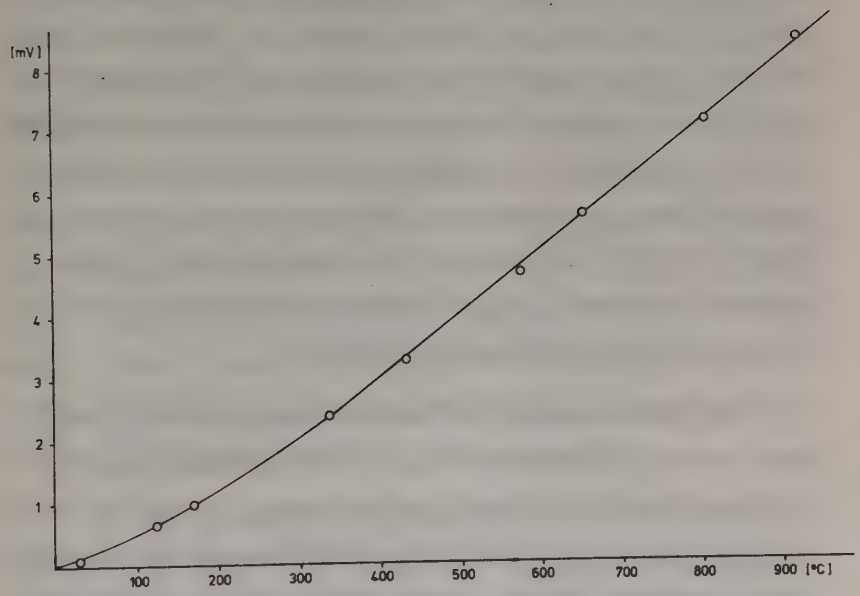

Abb. 5 Eichung der DTA-Apparatur

Auch die Aufheizgeschwindigkeit beeinflußt die DTA-Effekte. Die Peakhöhe wird bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten größer, da sie direkt von der umgesetzten Wärmemenge pro Zeiteinheit abhängig ist. Chemische Reaktionen, aber auch Schmelzpunkte und Rekristallisationstemperaturen können bei schnellerem Aufheizen zu höheren Werten hin verschoben werden. Bei nicht völlig symmetrischer Anordnung der Proben wird die Nullinie bei stärkerer Aufheizgeschwindigkeit mehr abweichen als bei langsamerer. Da andererseits bei geringerer Aufheizgeschwindigkeit die Peakhöhen niedriger werden, können kleine Effekte eventuell übersehen werden. Man muß deshalb einen Kompromiß schließen. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit betrug die Aufheizgeschwindigkeit 10^{o}/min.

Die Untersuchungen im Dreistoffsystem $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ waren insofern etwas schwierig, als die Mischungen nicht direkt zur Reaktion gebracht werden konnten, da das PbO den Platintiegel angreift. Um dies zu vermeiden, war es notwendig, zu den Mischungen geringe Mengen Ammoniumnitrat hinzuzufügen. Da aber verdampfendes und zerfallendes NH_4NO_3 die thermische Analyse erschwert, wurde so verfahren, daß aus den Mischungen erst Gläser geschmolzen wurden, die dann vor der differentialthermoanalytischen Untersuchung rekristallisiert wurden. Wegen der starken Neigung zur Unterkühlung der Schmelzen in diesem System wurden, wie bereits erwähnt, zur Auswertung keine Abkühlungskurven herangezogen.

Bei der Auswertung der DTA-Kurven wurde nicht die Temperatur bestimmt, bei der die Δ T-Kurve einen Extremwert hat, sondern die, bei der die Δ T-Kurve von der Nullinie abzuweichen beginnt. Die Bestimmung der Peaktemperatur ist zweifelhaft, da das Minimum bzw. Maximum der Δ T-Linie im physikalisch-chemischen Sinn kein ausgezeichneter Punkt ist. Vielmehr ist die Lage des Peaks von apparativen Faktoren abhängig. Die Temperatur des Effektbeginnes liegt wohl näher bei der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur, jedoch ist auch sie noch von apparativen Faktoren und von der Kinetik der Umwandlung abhängig (BORCHARDT 1957). Mit bester Näherung läßt sich die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur bestimmen, wenn man die DTA-Aufnahme mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten wiederholt und dann die Temperatur des Effektbeginnes auf die Aufheizgeschwindigkeit Null extrapoliert.

Bei den in dieser Arbeit vorliegenden Untersuchungen wurde ΔT als $\Delta T = f(T_i)$ gemessen, wobei T_i die Temperatur der Inertsubstanz bedeuten soll. Die exakte Probentemperatur T_p muß deshalb nach $T_p = T_i + \Delta T$ berechnet werden. Da für die Auswertung aber die Temperaturen des Effektbeginnes herangezogen wurden, ist hier das Δ T so klein, daß eine Korrektur noch innerhalb der Fehlergrenze $\pm$ 5° bis 10° C liegt und damit nicht sinnvoll ist.

Das dynamische Verfahren der DTA wurde durch das statische Verfahren der Quenchingmethode ergänzt. Dafür wurden die Proben eine bestimmte Zeit bei einer festgelegten Temperatur getempert und anschließend abgeschreckt. Das Abschrecken der Schmelzen erfolgte, indem sie auf eine kalte Metallplatte gegossen wurden. Kristalline Produkte wurden abgeschreckt, indem der Tiegel (Platin oder Gold) mit der Probe in Wasser getaucht oder auf eine kalte Metallplatte gestellt wurde. Die Abkühlungszeit von 800° C auf Zimmertemperatur betrug maximal 30 Sekunden.

4.1.2 Heiztischmikroskopie

Die Heiztischmikroskopie gestattet neben der direkten Beobachtung der Reaktionsvorgänge gleichzeitig eine Phasenidentifikation. Für die Untersuchungen stand ein Heiztisch 1350 der Firma E. Leitz, der auf ein Ortholux-Polarisationsmikroskop installiert wurde, zur Verfügung. Die Bleisilikatgläser wurden auf ein Korundplättchen (α-Al_2O_3) mit einem Durchmesser von etwa 7 mm aufgebracht. Das Korundplättchen diente als Unterlage und als Reaktionsmaterial. Es lag seinerseits in einem Platintiegel, um das Thermoelement und die Heizwicklung vor eventuell abfließender Schmelze zu schützen. Die Menge der aufgebrachten Bleigläser betrug etwa 5 bis 10 mg. Der Tiegel ist zentrisch durchbohrt, um eine mikroskopische Betrachtung

im Durchlicht zu ermöglichen, was sich wesentlich vorteilhafter erwies als die Beobachtung im Auflicht. Die Bohrung betrug etwa 2 mm. Um die Objektive vor Hitze und verdampfendem Material zu schützen, ist der Probenraum nach oben gasdicht von einer Kieselglasscheibe abgeschlossen. Das hat außerdem den Vorteil, daß die Reaktionen auch in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurden einige Reaktionen unter Argon bzw. Stickstoff ausgeführt, um eine oxydierende Atmosphäre zu vermeiden.

Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement, das sich direkt in dem Nickelblock befindet, auf dem das Platintiegelchen liegt. Um die Temperatur der Schmelze einigermaßen genau bestimmen zu können, muß man darauf achten, daß die Kontakte Nickelblock - Platintiegel und Platintiegel - Korundplättchen sehr gut sind. Als erschwerend für eine gute Temperaturmessung erweist sich hier jedoch die schlechte thermische Leitfähigkeit des Korunds. Besonders ungünstig werden die Verhältnisse, wenn Schmelze zwischen Korundplättchen und Platintiegel kriecht und dadurch den Wärmeübergang erheblich verschlechtert. Deshalb war bei diesen Untersuchungen eine exakte Temperaturmessung nicht möglich. Die genaue Bestimmung der Reaktionstemperatur erfolgte daneben durch Untersuchungen mit der DTA.

Die Temperatureinstellung geschieht über einen stufenlos regelbaren Transformator. Für eine kontinuierliche, langsame Aufheizgeschwindigkeit sorgt ein Elektromotor. Um die Geschwindigkeit variieren zu können, wird der Elektromotor

durch einen elektromechanischen Intervallschalter gesteuert (HEIMANN, SIESMAYER 1970). Die hier verwendeten Aufheizgeschwindigkeiten liegen zwischen 15^{o} und 5^{o} C/min.

Die Beobachtung kristallographisch optischer Daten wie Lichtbrechung, Doppelbrechung und Auslöschungswinkel wird durch die Verwendung von Korundplättchen allgemeiner Schnittlage unmöglich, da sie sich anisotrop verhalten. Isotrope Plättchen, die senkrecht zur c-Achse geschnitten sind, standen für die Untersuchungen leider nicht zur Verfügung.

Neben den direkten Beobachtungen bot das Mikroskop außerdem die Möglichkeit, von den untersuchten Proben photographische Aufnahmen zu machen. Dadurch war es möglich, typische Reaktionserscheinungen und Reaktionsprodukte unmittelbar während der Reaktion festzuhalten.

4.1.3 Röntgenanalytische Phasenbestimmung

Zur Identifizierung der einzelnen Phasen wurden in dieser Arbeit fast ausschließlich Methoden der röntgenographischen Phasenanalyse herangezogen. Die Vorteile dieser Methode sind die verhältnismäßig einfache Präparation für die Analyse und die sichere und eindeutige Unterscheidungsmöglichkeit einzelner Phasen. Die Röntgenstrahlung bestand bei allen Untersuchungen aus Kupfer Kα-Strahlung, wobei sich zur weitgehenden

Eliminierung der K_β-Strahlung ein Ni-Filter im Strahlengang befand.

In den meisten Fällen wurden Pulveraufnahmen angefertigt, bei denen die Röntgeninterferenzen durch ein Zählrohrgoniometer registriert wurden. Als Eichsubstanz für die Lage der Interferenzen bei dieser Aufnahmetechnik wurde reines Silizium (a_o = 5,431 Å) verwendet. Diese Methode bietet den Vorteil einer besonders leichten Präparation und einer einfachen Auswertbarkeit der Analysenergebnisse. Nachteilig sind die relativ großen, benötigten Substanzmengen. Außerdem kann ein Textureffekt auftreten, wenn die Kristalle beispielsweise extrem plättchenförmig ausgebildet sind. Deshalb wurden in einigen Fällen Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht, um eventuell vorhandene Textureffekte ausschließen zu können. Dafür wurden die fein gemahlenen Proben mit Kieselgel oder amorphem $Al(OH)_3$ vermischt in ein Markröhrchen gebracht. Damit war gewährleistet, daß alle Flächen mit dem Röntgenstrahl zur Reflexion gebracht werden. Hierbei wurde die Straumanis-Methode angewandt.

Bei einigen Präparaten war die Trennung von Kristallen und Glasphase schwierig. Um zu verhindern, daß die Registrierung der Röntgeninterferenzen durch die hohe Absorption eventuell vorhandener glasiger Bestandteile der Probe erschwert wird, wurde die Präparation bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen etwas abgewandelt. Die unter einem Stereomikroskop deutlich zu erkennenden Kristallflächen einer Probe wurden mit einem sehr feinen Stahlmesser geritzt. Das dabei ent-

standene Pulver wurde auf einen Glasfaden, der etwas eingefettet war, gebracht und nach der üblichen Debye-Scherrer-Methode geröntgt. Da hierbei jedoch keine Rückstreuinterferenzen vorhanden waren, erfolgte die Eichung mit einem inneren Standard. Die Proben wurden gleichzeitig mit einem Aluminiumpulver geröntgt, dessen Röntgeninterferenzen eine Kontrolle der Filmschrumpfung zuließen.

In einigen Fällen, in denen Pulveraufnahmen zu keinen brauchbaren Ergebnissen führten, wurde eine Gandolfikamera eingesetzt. Im Zentrum dieser Kamera wird ein Bruchstück eines Kristallits von ca. 100 /um Durchmesser justiert. Eine geeignete Mechanik erlaubt es, das Kriställchen so zu drehen, daß alle Flächen mit dem einfallenden Röntgenstrahl zur Reflexion gebracht werden. Zur Registrierung der Interferenzlinien diente wie beim Debye-Scherrer-Verfahren ein Film. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Pulveraufnahmen, bei denen Belichtungszeiten von maximal vier Stunden ausreichten, war es bei der Gandolfi-Methode nötig, die Aufnahmezeiten bis auf 14 Stunden zu verlängern, um die Intensitäten der Linien zu erhöhen. Der sich dabei durch Streustrahlung an der Luft erhöhende Untergrund konnte durch Evakuierung der Kamera oder durch eine Wasserstoffatmosphäre in der Kamera verringert werden. Dabei zeigte sich, daß die Unterdrückung des Untergrundes beim Arbeiten in der H_2-Atmosphäre wirkungsvoller war, als beim Arbeiten im Vakuum. Der Grund dafür dürfte in der Tatsache zu sehen sein, daß bei der Verwendung einer Wasserstoffatmosphäre ein geringer Überdruck herrscht, wodurch

Dichtigkeitsprobleme eine weitaus kleinere Rolle spielen.

4.1.4 Elektronenstrahlmikrosonde

Die Elektronenstrahlmikrosonde eignet sich besonders zur Analyse sehr kleiner Probenbereiche, d.h. auch für kleine Einschlüsse oder Kristallite, wie sie in solchen Vielstoffsystemen in einer heterogenen Glasmatrix auftreten. Das Meßprinzip ist dem der Röntgenfluoreszenzanalyse (4.1.5) ähnlich. Nur wird hier die Röntgenemission der Probe nicht durch Röntgenstrahlung sondern durch Elektronenstrahlen angeregt. Durch die Fokussierung des Elektronenstrahls ist es möglich, Probenbereiche von ca. 5 /um Ø zu analysieren. Außerdem gestattet die Methode, Diffusionsprofile eines Elementes zwischen zwei Phasen aufzunehmen.

Die Oberfläche der zu analysierenden Proben muß plangeschliffen und poliert werden, um topographisch bedingte Änderungen der registrierten Röntgenintensität zu vermeiden, die zu einer Verfälschung des Analysenergebnisses führen müßten. Die Proben wurden nach dem Schleifen schließlich mit 0,25 /um Diamantpulver poliert. Um Aufladungen der isolatorähnlichen Proben durch die eingeschossenen Elektronen zu vermeiden, mußten diese vor der Messung mit Kohlenstoff bedampft werden.

Da bei einigen Proben nur sehr wenig Material zur Verfügung stand, wurden kleine Bruchstücke der Proben in Uhu-Plus

eingebettet und nach dem Aushärten soweit abgeschliffen, daß die Probe zur Analyse wieder an der Oberfläche lag. In einigen Fällen, wenn die Kristalle an der Oberfläche einer Glasmatrix lagen, kamen auch natürliche Kristallflächen zur Analyse. Hier wurde beim Präparieren darauf geachtet, daß die Flächen bei der Messung möglichst senkrecht zum Elektronenstrahl lagen. Bei diesen Analysen muß mit einem, durch die geometrischen Verhältnisse der Probe bedingten, größeren Meßfehler als bei plangeschliffenen Proben gerechnet werden. Dies mußte in Kauf genommen werden bei Kristallen, die sich nur an der Oberfläche eines Glases als sehr dünne Plättchen bildeten.

Zur quantitativen Analyse benötigt man bei diesem, wie bei allen anderen spektroskopischen Analysenverfahren, Eichproben. In dieser Arbeit wurden $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ und GaAs als Standards benutzt. Dieses Bleialuminiumsilikat läßt sich gut darstellen und mit Hilfe seines Röntgendiagrammes, das aus der Literatur bekannt ist, kontrollieren und mit Gläsern entsprechender Zusammensetzung mirkosondenanalytisch vergleichen. GaAs stand als Zuchteinkristall zur Verfügung.

Die Meßergebnisse wurden mit dem Korrekturprogramm COR 2 auf Matrixfehler berichtigt und auf 100 Gew% normiert.

4.1.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Ausgangsgläser für Reaktionsversuche wurden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) analysiert; gemessen wurden die Elemente Silizium und Blei. Dazu stand ein automatischer Röntgenfluoreszenzspektrometer der Firma Philips (PW 1212) zur Verfügung. Die Fluoreszenzstrahlung der Proben erfolgte durch eine Chromröhre. Die Anregungsbedingungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Präparation der Proben erfolgte wie bei WILLGALLIS und SCHNEIDER (1969) beschrieben. Die Schmelzgläser wurden aufgemahlen (Korngröße < 40 µm) und darus wurden mit Hilfe einer Plexigumlösung als Bindemittel Preßlinge erzeugt. Für die Standards zur Eichung wurden zunächst Mischungen der Oxide PbO und SiO_2 gepreßt. Die Mischungsverhältnisse wurden ähnlich der Zusammensetzung der Gläser gewählt, da bei diesen Proben ein starker Matrixeffekt zu erwarten war, der zu einer nicht linearen Eichkurve führt (Abb. 6).

Die Proben, die aus den Mischungen der Oxide bestanden, zeigten jedoch starke Abweichungen von dem theoretisch zu erwartenden Analysenwert. Außerdem war die Reproduzierbarkeit wesentlich schlechter als erwartet. Dieser Effekt konnte auch durch sehr sorgsame Präparation nicht ausgeschlossen werden. Deshalb wurden auch von den Standards Schmelzen hergestellt, die dann wie die zu analysierenden Gläser präpariert wurden. Um die Diskrepanz der Analysenergebnisse zwischen geschmolze-

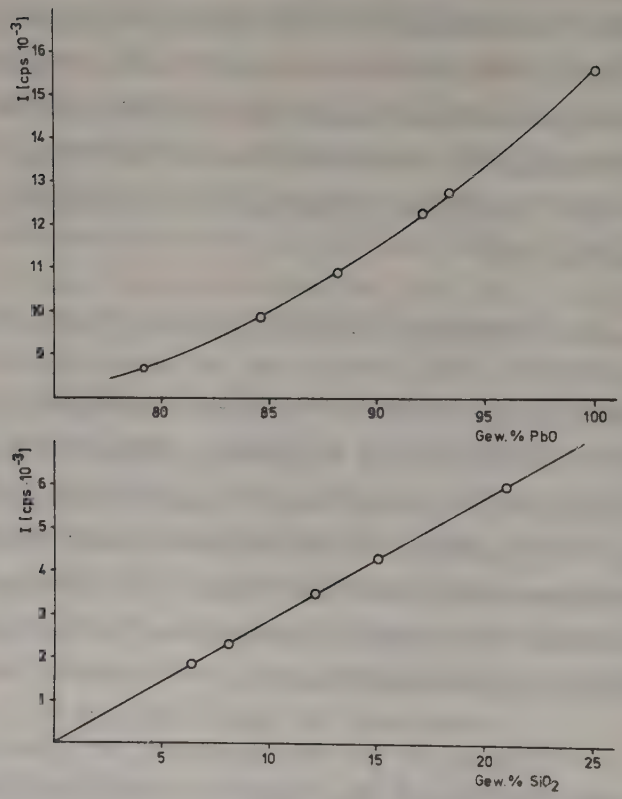

Abb. 6 Eichkurven für PbO und SiO_2 mit der Röntgenfluoreszenzanalyse

nen und ungeschmolzenen Proben zu klären, wurde eine Mischung der ungefähren Zusammensetzung des Bleiorthosilikates aus PbO und SiO_2 hergestellt. Nach sorgfältiger Homogenisierung wurde die Mischung geteilt. Die eine Hälfte wurde eingeschmolzen. Aus der aufgemahlenen und geschmolzenen sowie aus der ungeschmolzenen Hälfte wurden je drei Preßlinge gepreßt. Alle sechs Proben wurden gegen den selben Standard, der der Zusammensetzung des Bleiorthosilikates entsprach, analysiert. Dabei zeigte sich, daß die Reproduzierbarkeit der geschmolzenen Proben viel besser ist als die der ungeschmolzenen. Der Fehler, der durch die Präparation entsteht, sollte $\pm$ 1 rel% nicht übersteigen. Diese Forderung konnte nur bei den geschmolzenen Proben erfüllt werden, da sie sich im Mittel für Si und Pb nur um 0,8% unterschieden haben. Die ungeschmolzenen Proben zeigen mittlere Abweichungen des Einzelwertes bei Pb von 2,4% und bei Si sogar von 8%. Dieser Versuch macht also deutlich, daß man bei der Herstellung der Standards die Komponenten nicht nur mischen sondern auch homogen schmelzen sollte.

Um größere Verdampfungsverluste von PbO zu vermeiden, wurden die Mischungen sehr rasch erhitzt und nur kurze Zeit geschmolzen. Nach dem Abschrecken wurde das Glas aufgemahlen und der Vorgang mehrere Mal wiederholt. Die Gläser konnten jetzt zur besseren Homogenisierung auch längere Zeit geschmolzen werden, da die Verdampfung des PbO aus dem Bleisilikatglas bei mäßigen Temperaturen sehr gering ist (vgl. 4.2.3).

Bei der Untersuchung schwerer Elemente in leichter Matrix ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen so groß, daß die Proben von ca. 2 mm Dicke hinsichtlich der Eindringtiefe nicht mehr als unendlich angesehen werden können (SCHNEIDER 1969, WEBER 1974). Um nicht durch unterschiedliche Dicken Intensitätsschwankungen zu verursachen, wurden für die Proben immer gleiche Einwaagen verwendet, und es wurde auch immer der gleiche Preßdruck angewandt. Außerdem wurde die Mahldauer beim Aufmahlen der Gläser konstant gehalten, um immer ähnliche Korngrößenverhältnisse zu haben. Dadurch wurden Korngrößeneffekte praktisch eliminiert.

4.1.6 Chemische Analyse nach Bunsen

Mit Hilfe der Analyse nach Bunsen wurde eine direkte Bestimmung des Gehaltes an Pb^{4+} in der Verbindung quantitativ durchgeführt. Die Analyse beruht darauf, daß durch Einwirken von konzentrierter Salzsäure in der Hitze aus PbO_2 Chlor freigesetzt wird. Dieses Chlor wird mit einem Stickstoffstrom in eine KJ-Lösung überführt (Abb. 7). Das dabei freiwerdende Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert. Durch Zurückrechnen vom Jodgehalt auf Pb^{4+} kann dessen Gehalt in der Probe quantitativ bestimmt werden.

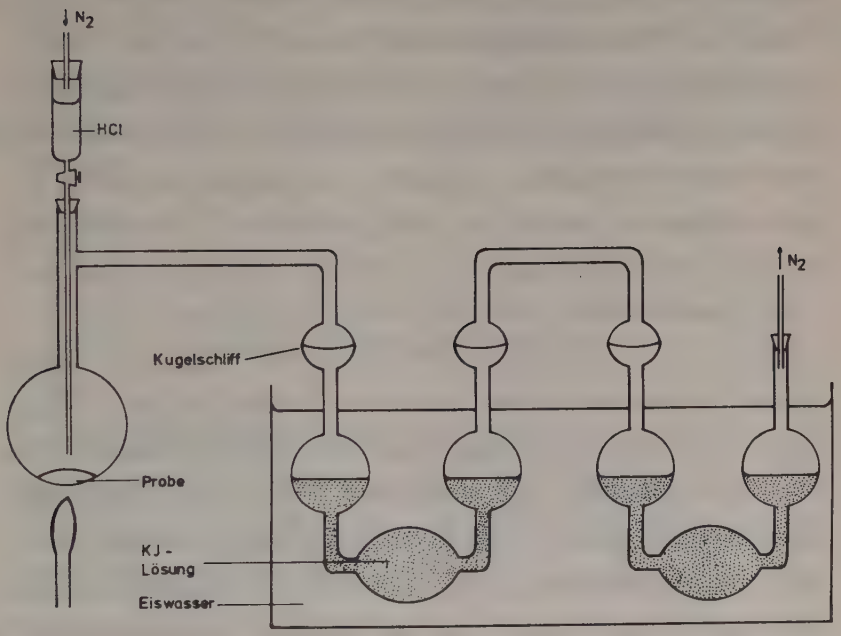

Abb. 7 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Pb^{4+}-Analyse nach Bunsen

4.1.7 IR- und Raman-Spektroskopie

Zur Klärung der Silikatstrukturen und Koordinationsprobleme wurden neben röntgenographischen auch IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Für die IR-Spektroskopie wurden die Präzisionsspektralphotometer IR 7 und IR 11 der Firma Beckmann verwendet. Das IR 7 ist mit einem Doppelmonochromator bestückt (Prismen-Gitter-Gerät); als Empfänger dient ein Vakuumthermoelement (Au/AuPt). Die Messung an diesem Gerät erfolgte im Bereich von 2000 bis 650 cm^{-1}. Die Auflösung beträgt nach Firmenangaben bei 1000 cm^{-1} 0,30 cm^{-1}. Als Wellenzahlengenauigkeit wird bei 650 cm^{-1} $\pm$ 0,5 cm^{-1}, bei 1404,96 cm^{-1} $\pm$ 2,0 cm^{-1} und bei 2016,7 cm^{-1} $\pm$ 2,5 cm^{-1} angegeben. Im Bereich von 800 bis 140 cm^{-1} wurde das IR 11 eingesetzt, wobei es sich um ein Filter-Gitter-Gerät handelt. Hier dient als Empfänger eine Golayzelle, die nach dem Gasthermometerprinzip arbeitet. Das Auflösungsvermögen beträgt hier für alle Wellenzahlen 0,5 bis 1,0 cm^{-1}; für die Wellenzahlengenauigkeit wird 1,0 cm^{-1} für den gesamten Wellenzahlenbereich angegeben.

Als Proben für alle IR-Messungen wurden Pulver verwendet, die in CsBr gepreßt wurden. Einige Proben, die sich unter Druckbelastung veränderten, wurden mit Nujol verrieben und zwischen Polyäthylenplatten gemessen.

Für die Raman-Spektroskopie wurde das Spektralphotometer Cary 82 (Dreifachmonochromator-Gerät) benutzt. Als Lichtquelle zur Anregung der Raman-Streustrahlung diente ein

Krypton- bzw. ein Argon-Ionengas-Laser (6471 Å bzw. 4880 Å). Das Auflösungsvermögen dieses Gerätes liegt bei 0,25 cm^{-1}.

Die Proben für die Messungen waren auch hier Pulver. Sie wurden entweder leicht in einen Kegel eingedrückt oder, wenn im Laser-Licht Veränderungen beobachtet wurden, mit sehr geringem Preßdruck in Ringe gepreßt, die einen Durchmesser von 38 mm hatten und während der Messung mit 2200 U/min rotierten.

4.1.8 Atomabsorptionsspektralanalyse

Diese Analysenmethode bietet sich gerade da an, wo nur so wenig Substanz zur Verfügung steht, daß naßchemische Analysen oder Analysen durch Röntgenfluoreszenz nur bedingt oder mit größerem Aufwand möglich wären. Für die Analysen mit der AAS genügen einige Milligramm.

In dieser Arbeit wurde die AAS als Kontrollanalyse der unbekannten Phase X_{Al} (vgl. 4.4) eingesetzt. Von dieser Phase stand nur wenig Substanz zur Verfügung. Außerdem waren die Kriställchen von einer Glasmatrix umgeben, so daß für die Analyse der kristalline Anteil unter dem Mikroskop isoliert werden mußte.

Für die Analysen stand das Atomabsorptionsspektralphotometer 303 von Perkin Elmer zur Verfügung. Die Proben wurden

auf Aluminium und Blei untersucht. Auf die Analyse von Silizium wurde verzichtet, da es sich hier nur um Kontrollanalysen zu den Ergebnissen der Mikrosondenuntersuchungen handelte. Das Silizium wurde dann als Differenz berechnet. Durch diese Vereinfachung war es möglich, das Aufschlußverfahren von Berzelius anzuwenden. Für die Eichungen wurden wässrige Aluminiumchloridlösungen und wässrige Bleiacetatlösungen verwendet (Abb. 8). Die Nachweisgrenze für Aluminium liegt bei 0,1 ppm, für Blei bei 0,03 ppm.

Für die Anregung der Bleiatome wurde ein Luft-Azetylen- und für die der Aluminiumatome ein Lachgas-Azetylengemisch verwendet. Gewisse Schwierigkeiten bei der Bestimmung geringer Bleikonzentrationen zeigten sich bei der Verwendung eines Kompressors für das Luft-Azetylengemisch. Hier machte sich der rythmische Ladezyklus des Luftkessels bemerkbar (Abb. 9). Diese rythmischen Schwankungen der Flammenanregung konnten durch die Verwendung einer Preßluftflasche vermieden werden.

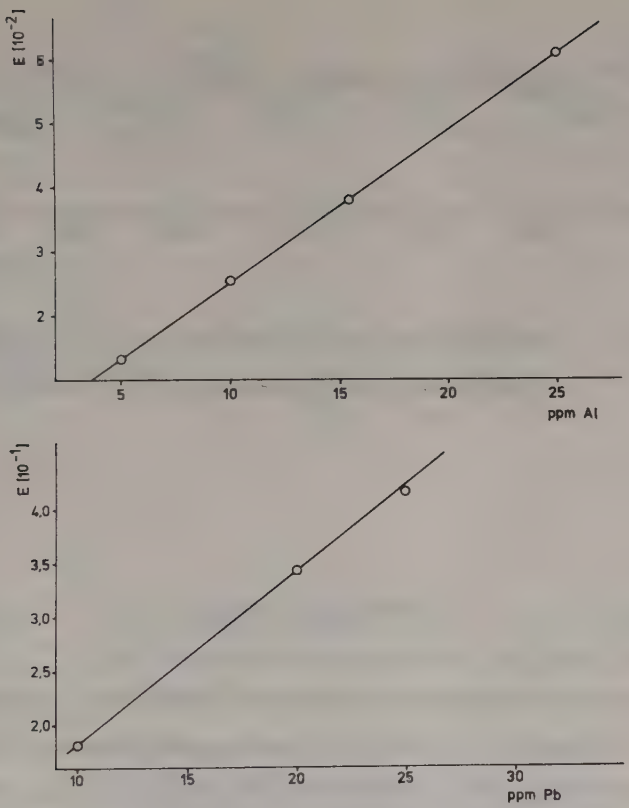

Abb. 8 Eichkurven für Al und Pb mit der Atomabsorptionsspektralanalyse

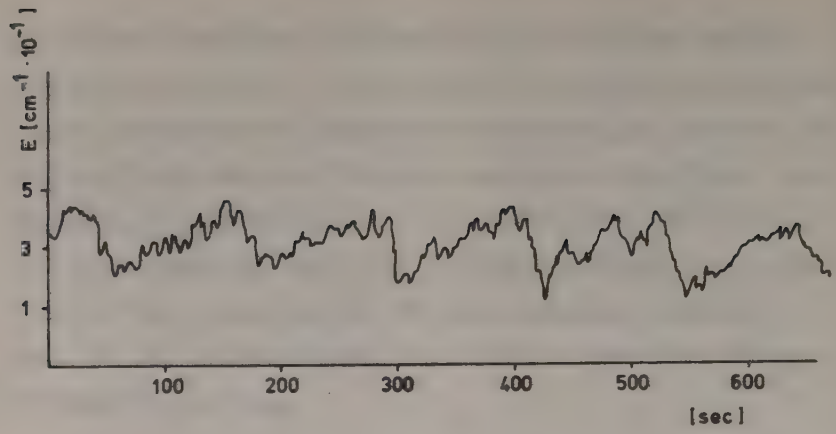

Abb. 9 Nullinie bei der Bleianalyse mit der AAS unter Verwendung eines Kompressors für Preßluft

4.1.9 Massenspektrometrie

Bei einigen untersuchten Reaktionen konnte eine Gasentwicklung festgestellt werden. Die Analyse des Gases erfolgte massenspektrometrisch. Dazu wurden die Proben in einer Vakuumapparatur (Abb. 10) geschmolzen. Als Heizung diente ein Hochfrequenzgenerator. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pyrometer. Als Massenspektrometer wurde ein Restgasanalysator der Firma Leybold (Topatron B) verwendet, der es erlaubt, Massenzahlen zwischen 1 und 200 nachzuweisen.

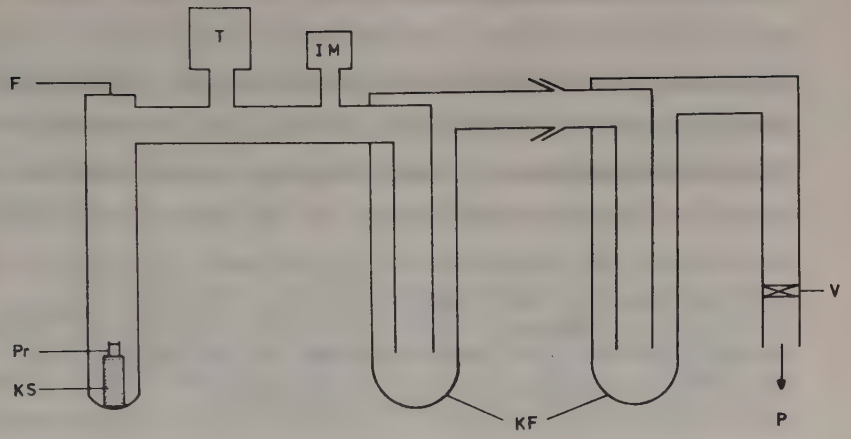

Abb. 10 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur massenspektrometrischen Bestimmung von Sauerstoff

T = Topatronröhre
IM = Ionisationsmanometerröhre
F = Fenster zur Beobachtung und pyrometrischen Temperaturmessung
Pr = Probe im Platintiegel
KS = Kieselglasstempel
KF = Kühlfalle
V = Ventil
P = Hochvakuumpumpe

4.2 UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM PbO - SiO_2

4.2.1 Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Bleisilikate dienten Quarz und PbO (Masicot), beides p.a. Substanzen der Firma Merck (Darmstadt). Sowohl das SiO_2 als auch das PbO wurden auf eine Korngröße kleiner als 50 /um aufgemahlen. Dazu diente eine Kugelmühle mit Widiaeinsatz (Pulverisette 0) der Firma Fritsch. Diese Mühle wurde auch für alle anderen Proben verwendet. Als Reaktionsgefäße zur Darstellung der Bleisilikate wurden Platintiegel verwendet.

4.2.2 Darstellung der Bleisilikate

Zur Darstellung der Bleisilikate wurden Mischungen aus PbO und SiO_2 hergestellt. Es wurde von fünf Mischungen mit den Molverhältnissen PbO : SiO_2 wie 1 : 1, 3 : 2, 2 : 1, 3 : 1 und 4 : 1 ausgegangen. Das entspricht folgenden fünf, in der Literatur erwähnten, Silikaten: $PbSiO_3$, $Pb_3Si_2O_7$, Pb_2SiO_4, Pb_3SiO_5 und Pb_4SiO_6. Die Homogenisierung wurde nicht in einer Vibrationsmühle vorgenommen, da hier durch die großen Dichteunterschiede der Komponenten eher eine Entmischung aufgetreten wäre, sondern sie wurde durch Mörsern der Mischung in einem Handmörser erreicht. Das Schmelzen erfolgte im Platintiegel bei 900° C. Um die Verdampfungsverluste des PbO möglichst ge-

ring zu halten, wurden die Mischungen in den heißen Ofen gestellt und nur kurze Zeit (ca. 1 bis 2 Minuten) geschmolzen und danach abgeschreckt. Nach diesen kurzen Schmelzzeiten bildet sich bereits ein Silikatglas, das zwar noch sehr stark inhomogen ist, aber nach dem Aufmahlen und erneuten Schmelzen eine wesentlich geringere Verdampfung des PbO zeigt. Zur vollkommenen Homogenisierung wurde dieser Prozeß mehrmals wiederholt.

Den Mischungen zur Erstschmelze wurde immer ein wenig NH_4NO_3 beigefügt, um eine oxydierende Atmosphäre zu erhalten und so den Platintiegel vor Korrosion zu schützen (MERKER und WONDRATSCHECK 1957). Durch das Schmelzen wurde dieser Bestandteil jedoch wieder aus dem Glas entfernt. Alle Schmelzen wurden abgeschreckt, indem sie auf eine kalte Metallplatte ausgegossen wurden. Die kieselsäurereichen Silikate mit dem Molverhältnis PbO : SiO_2 wie 1 : 1, 3 : 2 und 2 : 1 erstarrten glasig, während die bleireichen spontan kristallisierten.

4.2.3 Untersuchungen über Verdampfungsverluste

Die auftretenden Verdampfungsverluste, die beim Schmelzen der Bleisilikate entstehen, wurden am Beispiel der Bleiorthosilikatschmelze überprüft. Das Glas wurde bei 800, 900, 1000 und 1100° C zwischen einer und acht Stunden geschmolzen. Die Schmelztemperatur des Glases liegt etwa bei 700° C. Die Ein-

waage betrug etwa 5 g. Die Oberfläche war 2 cm^2 groß. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 zusammengefaßt. Verdampfungsverluste spielen erst bei einer Schmelztemperatur von 1000° C und einer Schmelzdauer von zwei Stunden praktisch eine Rolle. In Abb. 12 wurde die Änderung der Steigungen (Gewichtsverlust/Schmelzdauer) aus Abb. 11 in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur aufgetragen. In dieser Abbildung wird die rasche Zunahme des Verdampfungsverlustes mit steigender Schmelztemperatur besonders deutlich.

Die Verdampfungsverluste, die beim Schmelzen der Ausgangsmaterialien PbO und SiO_2 zur Herstellung der Bleisilikate auftraten, konnten wegen der Zugabe von NH_4NO_3 nicht bestimmt werden. Um die Verdampfungsverluste jedoch gering zu halten, wurden die Erstschmelzen nach jeweils ein bis drei Minuten abgeschreckt. Bereits nach solch kurzen Schmelzzeiten bilden sich aus PbO und SiO_2 in den Molverhältnissen 1 : 1, 2 : 1 und 3 : 2 Gläser, die jedoch - wie erwähnt - noch nicht homogen sind, aber die hohe Verdampfung des PbO stark zurückdrängen.

YURKOV (1963) erklärt die Verdampfung des PbO aus der Bleisilikatschmelze damit, daß sich die Reaktionsgleichungen: $PbO + SiO_2 \longrightarrow PbSiO_3$ und $2PbO + SiO_2 \longrightarrow Pb_2SiO_4$ bei Temperaturen über 870° C umkehren und so freies PbO zur Verfügung steht. Die Verdampfungsverluste sind dennoch relativ gering, weil neben PbO auch freies SiO_2 entsteht, das aufgrund seines geringen spezifischen Gewichts auf der Oberfläche der Schmelze

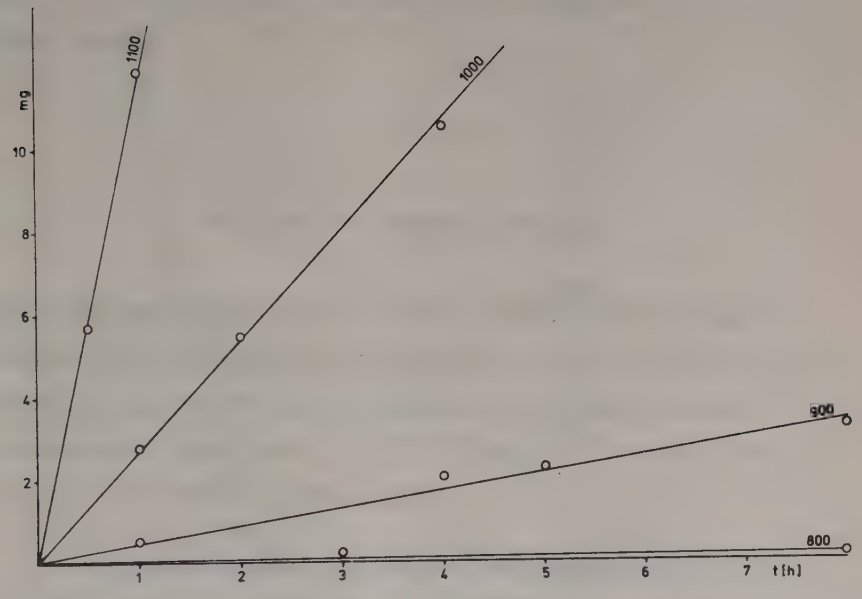

Abb. 11 Verdampfungsverluste beim Schmelzen eines Glases der Zusammensetzung $2PbO \cdot SiO_2$

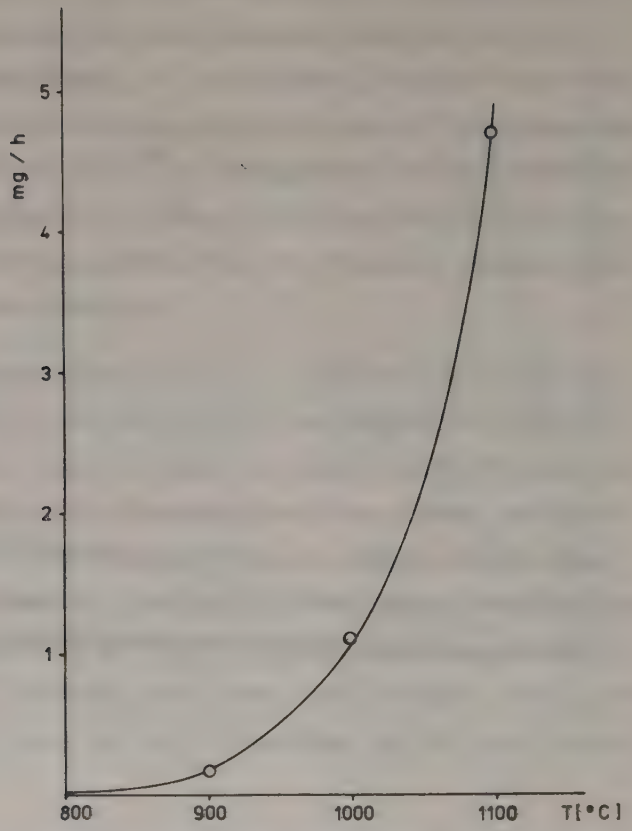

Abb. 12 Steigungsfaktoren der Verdampfungsverlustkurven aus Abb. 11 in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur

einen Film bildet, durch den das PbO hindurch diffundieren muß. Auch ANDERSEN (1919) erklärte bereits die geringen Verdampfungsverluste auf diese Art und Weise. Er konnte zeigen, daß die Verdampfungsrate bei gerührten Schmelzen erheblich höher liegt.

4.2.4 Analysen der Reaktionsprodukte

Die Schmelzprodukte wurden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) analysiert. Dazu wurden sie bis auf eine Korngröße kleiner als 50 /um aufgemahlen. Die Produkte der Mischungen PbO : SiO_2 wie 1 : 1, 3 : 2 und 2 : 1 wurden glasig, die anderen kristallin analysiert.

Die Ergebnisse der Analyse der Schmelzprodukte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Analysenwerte der verschiedenen Bleisilikate, die auf röntgenographischem Wege ermittelt wurden, weichen im allgemeinen nicht mehr als 0,3 Gew% für SiO_2 und 0,6 Gew% für PbO vom vorausberechneten Wert ab. Diese Unsicherheit ergibt sich aus den Präparations- und aus den Meßverfahren.

4.2.5 Thermische Analysen

Um das Kristallisations-, Schmelz- und Umwandlungsverhalten dieser Bleisilikate aus dem glasigen wie aus dem kristallinen Zustand kennenzulernen, wurde zunächst die Differentialthermoanalyse (vgl. 4.1.1) angewandt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abb. 13 und Tabelle 3 zusammengefaßt.

4.2.5.1 $PbO \cdot SiO_2$

Das Bleimetasilikatglas zeigt zwei exotherme Effekte. Der erste bei 553 $\pm$ 5° C wird als Kristallisationspunkt angenommen, der nächste bei 609 $\pm$ 5° C wurde zunächst als Umwandlungspunkt gedeutet. Zur Erhärtung dieser Deutung wurden die DTA-Aufnahmen jeweils nach dem ersten und zweiten Peak unterbrochen und die Probe geröntgt. Dabei konnte aber keine Modifikationsänderung festgestellt werden. Auch OTT (1970) stellte bei der Kristallisation von Bleimetasilikat zwei Peaks fest, ohne diese Tatsache erklären zu können. Der endotherme Peak bei 759 $\pm$ 5° C entspricht dem Schmelzpunkt und stimmt gut mit den von BILLHARDT (760° C) und GELLER et al. (764 $\pm$ 3° C) gefundenen Werten überein.

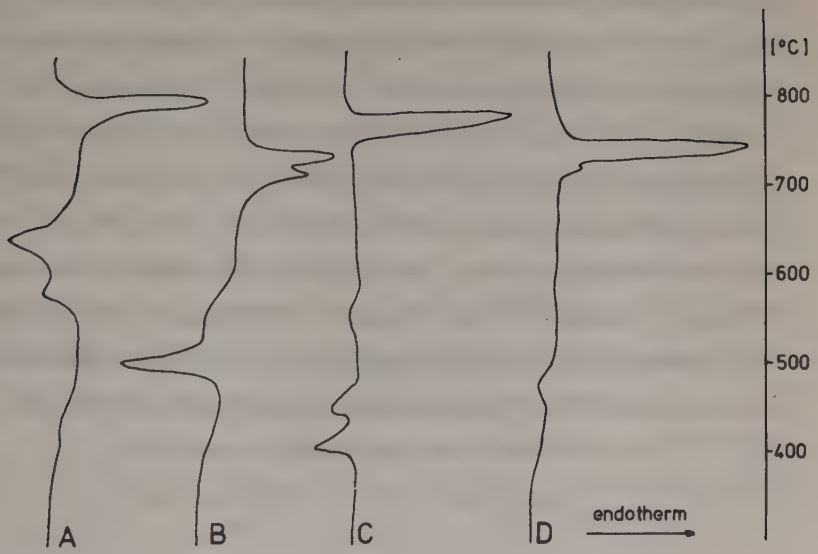

Abb. 13 Differentialthermoanalyse von

A = $PbO \cdot SiO_2$-Glas

B = $3PbO \cdot 2SiO_2$-Glas

C = $2PbO \cdot SiO_2$-Glas

D = $4PbO \cdot SiO_2$

4.2.5.2 $3PbO \cdot 2SiO_2$

Das Bleidisilikatglas kristallisiert bei 485° ± 5° C und zeigt einen weiteren breiten exothermen Effekt bei 530° ± 20° C. Auch hier wurde die DTA-Aufnahme nach den jeweiligen Peaks unterbrochen und röntgenographisch auf Modifikationswechsel untersucht. Aus den beiden Röntgendiagrammen kann jedoch kein Modifikationswechsel abgeleitet werden. Wurden die Proben bei 500° C getempert, konnte dieser zweite exotherme Effekt nicht mehr nachgewiesen werden. Die beiden endothermen Effekte bei 705° ± 5° C und 725° ± 5° C stimmen wiederum gut mit dem Phasendiagramm von BILLHARDT überein. Es handelt sich hier um einen inkongruenten Schmelzpunkt, wobei das Disilikat bei 705° ± 5° C in Orthosilikat und Schmelze zerfällt.
Bei 725° ± 5° C liegt dann nur noch Schmelze vor.

4.2.5.3 $2PbO \cdot SiO_2$

Bleiorthosilikatglas zeigt beim Aufheizen drei exotherme Peaks. Es wurde hier auf die gleiche Art und Weise wie beim Bleimeta- und Bleidisilikatglas geprüft, ob es sich um Modifikationsänderungen handelt. Die drei Röntgendiagramme, aufgenommen nach jeweils dem ersten, zweiten und dritten exothermen Effekt, unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Röntgeninterferenzen. Es handelt sich also bei 411° ± 5° C um die Kristallisationstemperatur des Bleiorthosilikatglases. Die

beiden anderen Effekte bei 437° ± 5° C und bei 536° ± 5° C sind Umwandlungspunkte. Bei der Kristallisation kann noch keine einheitliche Phase festgestellt werden. Bei den beiden nächsten Umwandlungspunkten entstehen die Tief- und Mitteltemperaturmodifikationen, wie sie auch von BILLHARDT (1969) beschrieben werden. Die Umwandlung zur Hochtemperaturmodifikation konnte differentialthermoanalytisch nicht festgestellt werden. OTT (1969), der das System $PbO-SiO_2$ im Subsolidusbereich untersuchte, findet nur zwei Modifikationen. Den Umwandlungspunkt gibt er zwischen 435° und 485° C an. Der Schmelzpunkt des Bleiorthosilikates liegt nach den eigenen Untersuchungen bei 745° ± 5° C. BILLHARDT gibt ihn mit 750° C und GELLER, CRAEMER und BUNTING geben ihn bei 743° ± 3° C an.

4.2.5.4 $4PbO \cdot SiO_2$

Die DTA-Aufnahme, die von $4PbO \cdot SiO_2$ angefertigt wurde, das aus der Schmelze abgeschreckt wurde und dabei kristallisiert ist, zeigt einen exothermen Peak bei 453° C. Es handelt sich hierbei, wie röntgenographisch bestätigt werden konnte, um einen Umwandlungspunkt, und zwar hat sich die durch Abschrecken aus der Schmelze gebildete Hochtemperaturmodifikation teilweise in die Tieftemperaturmodifikation umgebildet. BILLHARDT (1969) gibt drei Modifikationen an: bei 155° C wandelt sich die Tief- in die Mitteltemperaturmodifikation und bei 720° C die Mittel- in die Hochtemperaturmodifikation um. Die Mitteltemperaturmo-

difikation konnte röntgenographisch von ihm nicht gefunden werden. Die endothermen Effekte sind dem inkongruenten Schmelzpunkt zuzuordnen und liegen nach der Bestimmung mit der DTA bei 710° und 723° ± 5° C. GELLER, CRAEMER und BUNTING (1934) und BILLHARDT geben für den Schmelzpunkt 725° C an.

4.2.6 Röntgenographische Phasenbestimmung

Die in der Literatur beschriebenen Bleisilikate wurden röntgenographisch untersucht. Durch Temperung dieser Verbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen wurde versucht, auch verschiedene Modifikationen der Verbindungen zu erfassen, falls sich diese metastabil bei Zimmertemperatur erhalten lassen. Zumindest sollten die in der Literatur angegebenen Modifikationen nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse (siehe 4.2.5) wurden durch Quenchingversuche ergänzt. Zur Phasenbestimmung wurden ausschließlich Pulveraufnahmen gemacht (siehe 4.1.1) und mit den Literaturangaben verglichen.

Für die langzeitigen Temperungen der Bleisilikate wurde statt eines Platintiegels Goldfolie benutzt, weil das Platin allmählich korrodiert wurde. Alle Proben wurden nach dem Tempern abgeschreckt (Quenching-Methode, vgl. 4.1.1), um die bei höheren Temepraturen stabilen Phasen bei Zimmertemperatur

metastabil zu erhalten und dadurch röntgenographisch nachweisen zu können. Gemahlene Bleisilikatglasproben sinterten beim Tempern stark zusammen. Es entstand ein harter Sinterkörper, der in der Kugelmühle aufgemahlen werden mußte.

Die Bedingungen für die thermische Behandlung der verschiedenen Proben wurden zum größten Teil von BILLHARDT (1969) übernommen, weil dieser Autor sehr exakte Angaben für die Bildungsbedingungen der von ihm gefundenen Phasen gemacht hat.

4.2.6.1 $PbO \cdot SiO_2$

Das Glas der Zusammensetzung des Bleimetasilikates wurde vier Tage bei 700° C, zehn Tage bei 500° C und vier Wochen bei 450° C getempert. Die d-Werte und relativen Intensitäten sind in Tabelle 4 angegeben. Die durch Temperung bei 700° C entstandene Modifikation entspricht der von BILLHARDT (1969) angegebenen Hochtemperaturmodifikation. Er konnte zeigen, daß diese Phase dem natürlichen Alamosit entspricht. In der Probe, die zehn Tage bei 500° C getempert wurde, konnte keine neue Phase nachgewiesen werden. Tempern bei 450° C führte überhaupt nicht zur Kristallisation. Die von ARGYLE und HUMMEL (1960) und BEREZKINA und CHIZHIKOV (1963) angegebenen d-Werte entsprechen auch weitgehend der von BILLHARDT (1969) angegebenen Hochtemperaturmodifikation.

4.2.6.2 $3PbO \cdot 2SiO_2$

Das Glas der Zusammensetzung des Bleidisilikates, dessen Existenz in der Literatur umstritten ist, wurde bei 500° C, 600° C, 650° C und 700° C getempert. Bei 500° C entstand eine Phase (Tab. 5), die der von BILLHARDT (1969) beschriebenen Phase X_o entspricht. OTT (1969) stellt diese Phase durch Festkörperreaktion dar. In der Probe, die bei 700° C getempert wurde, konnte diese Phase nicht mehr festgestellt werden. Hier ergab die Analyse des Röntgendiagrammes (Tab. 5) nur die Anwesenheit der beiden Verbindungen $PbSiO_3$ und Pb_2SiO_4 (Abb. 14). Das Bleiorthosilikat lag in dieser Probe als Hochtemperaturmodifikation vor. Auch die Probe, die bei 650° C getempert wurde, entspricht weitgehend den Verhältnissen bei 700° C. In der bei 600° C getemperten Probe lagen die drei Phasen $PbSiO_3$, Hoch-Pb_2SiO_4 und die von BILLHARDT so benannte Phase X_o vor (Abb. 15). Das von BILLHARDT beschriebene "Pb-Barysilit", das durch Tempern eines abgeschreckten Glases der Zusammensetzung $Pb_3Si_2O_7$ bei 650° C neben X_o, $PbSiO_3$ und Pb_2SiO_4 zu erhalten sei, konnte nicht gefunden werden.

4.2.6.3 $2PbO \cdot SiO_2$

Das Glas des Bleiorthosilikates wurde wegen der zahlreichen DTA-Effekte bei verschiedenen Temperaturen getempert. Eine Probe wurde geschmolzen und dann langsam auf 700° C abgekühlt

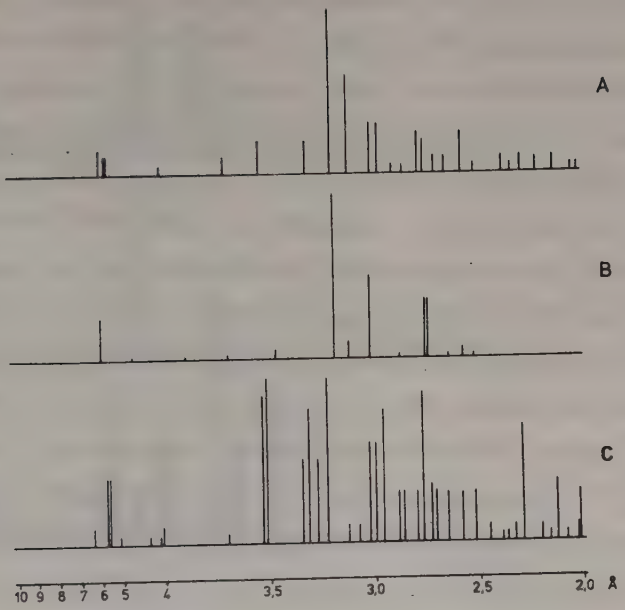

Abb. 14 d-Wert Strichdiagramme von

A = $Pb_3Si_2O_7$ bei 700° C getempert

B = Pb_2SiO_4 bei 700° C getempert

C = $PbSiO_3$

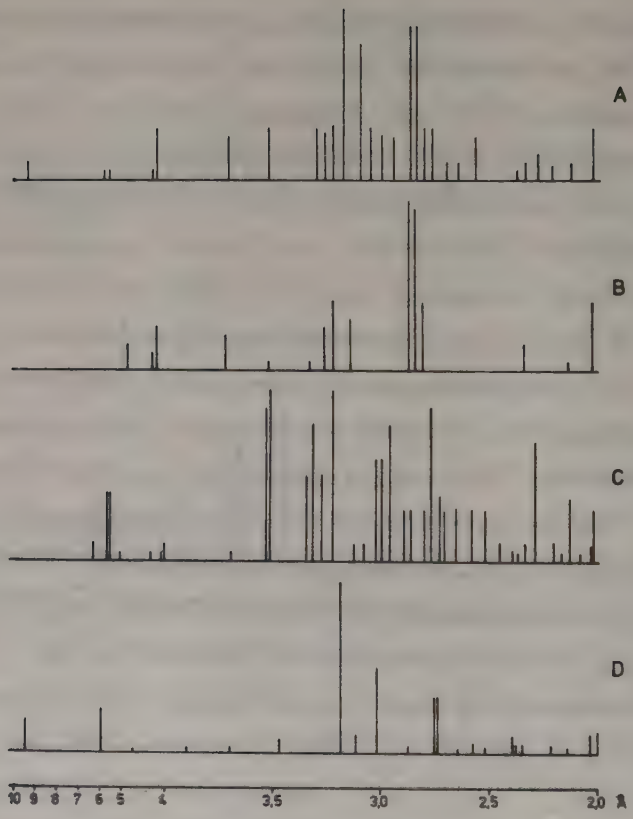

Abb. 15 d-Wert Strichdiagramme von

A = $Pb_3Si_2O_7$ bei 600° C getempert

B = $Pb_3Si_2O_7$ bei 500° C getempert

C = $PbSiO_3$

D = Pb_2SiO_4 (Hochtemperaturmodifikation)

und bei dieser Temperatur mehrere Tage getempert. Die dabei entstandene Phase konnte der von BILLHARDT beschriebenen Hochtemperaturmodifikation zugeordnet werden. Die Phase entspricht auch dem von ARGYLE und HUMMEL angegebenen Röntgendiagramm. Bei 500° C wurden zwei Proben mit verschiedenen Oberflächen je zehn Tage getempert. Die eine Probe bestand aus fein gepulvertem Glas während die andere ein ungepulvertes kompaktes Stück Glas war. Die Probe aus Glaspulver kristallisierte zu einer Phase, die von BILLHARDT als Tieftemperaturmodifikation bezeichnet wird. Aus der Kompaktglasprobe bildet sich nach den bei BILLHARDT angegebenen Modifikationen keine reine Phase, sondern eine Mischung, die neben der Tieftemperaturform zum größten Teil aus der Mitteltemperaturmodifikation besteht. Das von OTT (1969) als Festkörperreaktion dargestellte Pb_2SiO_4 entspricht eindeutig der Tieftemperaturmodifikation. Die von BEREZKINA und CHIZHIKOV (1962) gefundenen Röntgendiagramme von zwei Pb_2SiO_4-Modifikationen stimmen nur leidlich mit den eigenen Werten überein.

Weitere Bleiorthosilikatglasproben wurden bei 380° C, 430° C und 600° C getempert. Durch Tempern bei 380° C konnte die Probe nicht kristallisiert werden. Die Probe, getempert bei 430° C, entspricht der Tieftemperaturform, während die bei 600° C getemperte Probe weitgehend der Hochtemperaturmodifikation entspricht. Die d-Werte der verschiedenen gefundenen Modifikationen wurden in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Röntgenographisch wurden bei den bisher beschriebenen Produkten nirgend d-Werte von SiO_2-Phasen oder PbO gefunden.

4.2.6.4 Bleisilikate mit mehr als 70 Mol% PbO

Silikate mit einem Molverhältnis PbO : SiO_2 > 2 : 1 konnten auch durch Abschrecken nicht als Gläser erhalten werden; es entstehen immer kristalline Produkte. Derartige Kristallisate der Zusammensetzung $3PbO \cdot SiO_2$ und $4PbO \cdot SiO_2$ wurden geröntgt, anschließend je zwei Tage bei 700° C getempert und wieder geröntgt. Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen ist eindeutig zu erkennen, daß keine neue homogene Verbindung der Zusammensetzung Pb_3SiO_5 entstanden ist, sondern daß es sich um ein Gemenge aus den Verbindungen Pb_2SiO_4 und Pb_4SiO_6 handelt (Abb. 16). Auch längeres Tempern bei verschiedenen Temperaturen änderte nichts an diesem Befund.

Das Kristallisat aus der Schmelze der Zusammensetzung $4PbO \cdot SiO_2$ liefert ein neues Bleisilikat. Es konnten von dieser Verbindung röntgenographisch zwei Modifikationen festgestellt werden (Tab. 7). Die Phase, die durch Abschrecken der Schmelze kristallisiert, entspricht, wie durch Vergleich der d-Werte mit denen aus der Literatur zu erkennen ist, der Hochtemperaturmodifikation nach BILLHARDT (1969) oder dem α-Pb_4SiO_6 nach MCMURDIE und BUNTING (1939). Beim Tempern dieser Modifikation bei 700° C entsteht eine Phase, die von BILLHARDT als Tieftemperatur- und von MCMURDIE und BUNTING als γ-modifikation beschrieben wird. Auch BILLHARDT erhält beim Abschrecken der Schmelze die Hochtemperaturmodifikation, die sich beim Tempern in die Tieftemperaturmodifikation umwandelt. Außerdem gibt es nach seinen Angaben noch eine Mitteltemperaturmodifikation,

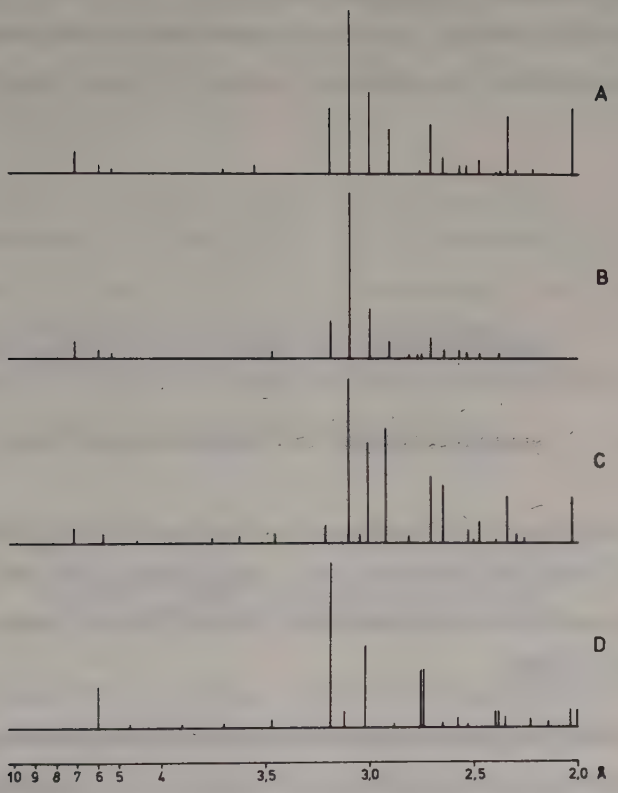

Abb. 16 d-Wert Strichdiagramme von

A = $3PbO \cdot SiO_2$ bei 700° C getempert

B = $3PbO \cdot SiO_2$ aus der Schmelze abgeschreckt

C = Pb_4SiO_6 (Tieftemperaturmodifikation)

D = Pb_2SiO_4 (Hochtemperaturmodifikation)

die nur im Temperaturgebiet zwischen 155° und 720° C stabil ist und sich außerhalb dieses Gebietes jeweils in die anderen Phasen umwandelt. Röntgenographisch konnte diese Phase nicht nachgewiesen werden, da die Röntgenaufnahmen bei Zimmertemperatur erfolgten und damit ein spontaner Phasenwechsel verloren ging.

4.3 UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM PbO - Al_2O_3 - SiO_2

4.3.1 Ausgangsmaterial und Untersuchungsbereich

Die bisherigen Untersuchungen im System PbO-SiO_2 dienten in erster Linie zur Sicherung des Ausgangsmaterials für die eigentliche Untersuchungsaufgabe im erweiterten System PbO-Al_2O_3-SiO_2.

Wie Testversuche am Mikroskopheiztisch erkennen ließen, kommt es in diesem System durch Reaktion von Bleiglasschmelze mit Al_2O_3 nur bei einem Molverhältnis der Bleigläser von PbO : SiO_2 wie 1 : 1 (Bleimetasilikat), 3 : 2 (Bleidisilikat) und 2 : 1 (Bleiorthosilikat) zu Phasenneubildungen. Näher zu untersuchen war somit der Konzentrationsbereich 80 - 50 Mol% PbO, 0 - 40 Mol% Al_2O_3 und 20 - 50 Mol% SiO_2.

Al_2O_3 (p.a.) wurde entweder als Pulvergemisch (das aus α- und θ-Al_2O_3 bestand (Tab. 8)), oder für die Heiztischversuche in Form von Plättchen aus α-Al_2O_3 mit einem Durchmesser von 7 mm und einer Dicke von 0,4 mm als Objektträger eingesetzt. Diese Plättchen besaßen verschiedene kristallographische Orientierungen.

Formal werden die Glaszusammensetzungen bzw. mutmaßlichen Verbindungen dieser Systeme in Oxidproduktformeln angegeben und zur Abkürzung auf die Molzahlverhältnisse reduziert (z.B. $4PbO \cdot 1Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ = 412). Nur in Fällen, wo auch die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Silikatstruktur gesichert ist, wird die strukturelle Schreibweise verwendet.

4.3.2 Untersuchungen am Heiztischmikroskop

Orientierend für die weitere Arbeit waren zunächst die Beobachtungen am Mikroskopheiztisch (vgl. 4.1.2), da sie einen direkten Einblick in das Reaktionsgeschehen erlaubten. Zu diesem Zweck wurden die oben beschriebenen Bleigläser in mg-Mengen auf Korundplättchen aufgeschmolzen. Auftretende Reaktionstemperaturen waren mit dieser Methode nur grob bestimmbar (mit einem Fehler von etwa $\pm$ 20° C). Die genaue Festlegung der Reaktions- und Schmelztemperatur mußte später mit Hilfe der DTA erfolgen.

4.3.2.1 $PbSiO_3 - Al_2O_3$

Beim Aufheizen des Bleimetasilikatglases konnte bei 550° C eine spontane Kristallisation beobachtet werden. Die Umordnung der Struktur geht so rasch, daß der optische Eindruck einer Schmelze entsteht, aus der sehr schnell die Skelettkristalle des Bleimetasilikates gebildet werden. Bei 740° C beginnen diese wieder zu schmelzen; die Schmelze ist sehr viskos. Bei weiterem langsamen Aufheizen (5° C/min) lag erst bei 770° C eine vollständige Schmelze des Bleimetasilikates vor. Aus dieser Schmelze bildeten sich Kristalle. Es konnte jedoch auch bei längeren Reaktionszeiten keine vollständige Kristallisation erreicht werden. Bei 825° C schmolzen diese neu gebildeten Kristalle. Wie später röntgenographisch festgestellt werden konnte, handelt es sich hier um die Verbindung $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

4.3.2.2 $Pb_3Si_2O_7 - Al_2O_3$

Ausgehend vom Bleidisilikatglas konnte ein sehr ähnlicher Reaktionsablauf wie beim Bleimetasilikat festgestellt werden. Die Kristallisationstemperatur liegt mit 500° C etwas tiefer. Die Rekristallisation geht aber ebenso rasch vor sich. Bei 700° C beginnen diese Kristalle, die als Skelettkristalle ausgebildet waren, zu schmelzen. Die Schmelzgeschwindigkeit erhöht sich bei 720° C merklich und alles eingesetzte Material

schmilzt auf. Langsamer als bei dem gleichen Versuch mit dem Bleimetasilikatglas bilden sich aus der Schmelze nadelförmige Kristalle, die von der mikroskopischen Betrachtung her mit dem Reaktionsprodukt von Bleimetasilikatschmelze und Korund übereinstimmen. Das konnte durch spätere röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden. Auch hier kann keine vollständige Kristallisation der sich bildenden Phase erreicht werden. Der Schmelzpunkt der Kristalle liegt bei 825° C. Nach dem Schmelzen dieser Kristalle zeigten sich Äztstrukturen auf dem Korundplättchen, die gewissermaßen Abdrücke der vorher dort entstandenen Kristalle darstellen (Abb. 17). Offensichtlich kommt es im Bereich höchster Aluminiumkonzentrationen, d.h. direkt auf der Plättchenoberfläche, zur Ausbildung dieser Reaktionsprodukte. Neben diesen Reaktionsprodukten bildeten sich aus der Bleidisilikatschmelze auf dem Korundplättchen in geringerem Umfang auch andere Kristalle. Es handelt sich hierbei um die Phasen X_{Al} und $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, die im nächsten Abschnitt näher beschrieben werden.

4.3.2.3 $Pb_2SiO_4 - Al_2O_3$

Bleiorthosilikatglas kristallisiert bei 430° C ebenso spontan wie die anderen beschriebenen Bleisilikatgläser. Bei 730° C beginnen die Kristalle zu schmelzen und nach einigen Minuten ist alles Material aufgeschmolzen. Aus dieser Schmelze bildeten sich vorzugsweise an der Oberfläche des Schmelztropfens

Abb. 17 "Abdrücke" von geschmolzenem $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ auf einem Korundplättchen V = 130 fach

Abb. 18 X_{Al} V = 180 fach gekreuzte Nicols

bemerkenswerterweise rotbraune Kristalle in Form sechsseitiger Plättchen (Abb. 18). Absorptionsmessungen zeigen eine stark zunehmende Absorption im sichtbaren Bereich ab 630 bis 640 nm nach höheren Wellenlängen hin. Diese Kristalle zeigen eine auffallende Lamellierung, die einer Zwillingsbildung gleicht (Abb. 18). Auch die Kanten der Sechsecke zeigen bisweilen einspringende Winkel, was ebenfalls auf eine Zwillingsbildung hindeutet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden diese Kristalle mit X_{Al} bezeichnet. In der Arbeit von GELLER und BUNTING (1943) wird diese Phase erwähnt. Die chemische Zusammensetzung der Verbindung geben sie mit $8PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ an. Sie schmilzt nach ihren Untersuchungen bei $735^{\circ} \pm 5^{\circ}$ C inkongruent. Überraschenderweise wurde beim Schmelzen der rotbraunen Kristalle eine deutliche Gasentwicklung beobachtet. Wie später gezeigt werden konnte, handelt es sich hierbei um Sauerstoff. Es lag deshalb nahe, die Reaktionsversuche von Bleiorthosilikatglasschmelze auf dem Korundplättchen auch unter sauerstofffreier Atmosphäre zu wiederholen. Als Schutzgase dienten Stickstoff und Argon. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte keine Kristallisation von X_{Al} erreicht werden.

Schmilzt man nun die rotbraunen Kristalle X_{Al} auf dem Korundplättchen bei 760° C wieder auf, so bilden sich erneut Kristalle. Diese Kristallisation erfolgt jedoch nicht spontan beim Schmelzen von X_{Al}, sondern erheblich verzögert. Aus diesen Versuchen kann die Inkongruenz des Schmelzpunktes nicht sicher bestätigt werden. Es kann sich auch vielmehr um eine

Verbindung handeln, die durch Aufnahme von Aluminium aus dem Korundplättchen in die Schmelze entsteht. Die Kristalle sind farblos und ihrer Morphologie wegen als trigonal oder rhomboedrisch zu bezeichnen. Die meisten dieser Kristalle zeigen eine eigenartige Wachstumdform; sie sind nach innen terrassenförmig hohl (Abb. 19 + 20). Es handelt sich offensichtlich um eine besondere Art von Skelettwachstum, die dadurch zustande kommt, daß die Kristalle nur an der Oberfläche der Schmelze wachsen, und daß der Materialtransport durch Diffusion an der Kristalloberfläche stattfindet. Nach GELLER und BUNTING (1943) handelt es sich bei diesen Kristallen um eine Verbindung der Zusammensetzung $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, deren Röntgendiagramm hexagonal indiziert werden konnte.

Schmilzt man dieses Kristallisat wieder auf dem Korundplättchen auf (Schmelzpunkt: 830° C), so kommt es erneut zur Kristallbildung. Diese Kristallisation findet ebenfalls nicht spontan am Schmelzpunkt statt, sondern vollzieht sich recht langsam. Eine Aussage über die Inkongruenz des Schmelzpunktes, wie sie von GELLER und BUNTING vermutet wurde, kann durch diese Untersuchungsmethode nicht sicher gefolgert werden. Über die neue Phase, die beim inkongruenten Schmelzen entstehen müßte, wird von GELLER und BUNTING nichts berichtet. Die hier beobachteten Kristalle haben einen tetragonalen Habitus und zeigen unter dem Mikroskop bei gekreuzten Niccols eine charakteristische Struktur (Abb. 21 + 22).

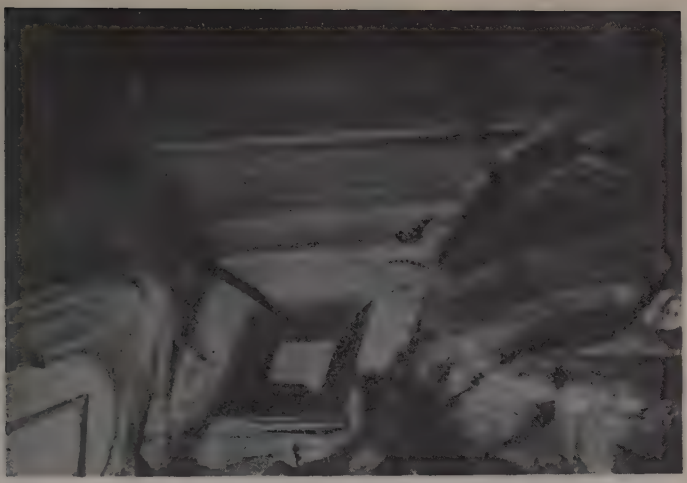

Abb. 19 $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ V = 110 fach
gekreuzte Nicols

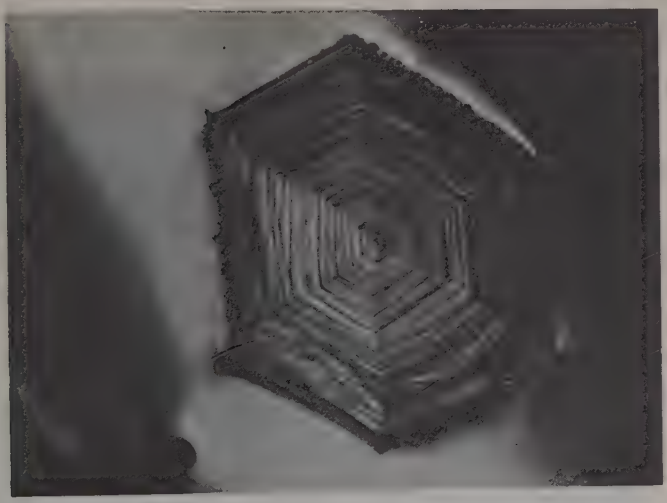

Abb. 20 $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ V = 100 fach

Abb. 21 $4PbO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ V = 400 fach
gekreuzte Nicols

Abb. 22 $4PbO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ V = 400 fach

4.3.3 Lösungsverhalten von Aluminium in Bleisilikatglas

Da die beiden Reaktionspartner in diesem heterogenen System in einem sehr verschiedenen Verteilungsgrad vorliegen, nämlich als Glasschmelze auf einem Einzelkristall, war es notwendig festzustellen, wie schnell und in welchem Umfang das Bleiglas die Reaktionskomponente Al_2O_3 aufnimmt.

Zu diesem Zweck wurde Bleisilikatglas der Zusammensetzung Bleiorthosilikat verschieden lange Zeiten (5, 30, 60 und 120 Minuten) auf dem Korundplättchen geschmolzen. Die Menge des aufgebrachten Bleisilikates betrug etwa 5 mg. Nach den angegebenen Reaktionszeiten wurde das Korundplättchen mit der Schmelze im Luftstrom abgeschreckt. Die Plättchen wurden senkrecht stehend in Uhu-Plus eingebettet und nach dem Aushärten soweit abgeschliffen, daß die Schmelztropfen angeschnitten waren. Die weitere Präparation für die Analyse mit der Mikrosonde erfolgte wie in 4.1.4 beschrieben. Es wurde das Element Aluminium bestimmt. Der Elektronenstrahl wurde jeweils vom Korundplättchen in die Bleisilikatschmelze bewegt. Die Ergebnisse für die ersten 25 /um sind in Abbildung 23 dargestellt. Man erkennt, daß sich nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden bereits in einem Abstand von 3 bis 4 /um vom Korundplättchen eine konstante Konzentration von etwa 4,5 % Aluminium eingestellt hat. Diese Konstanz ist nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten noch nicht zu erkennen. Andererseits ist zu sehen, daß bereits nach einer Schmelzdauer von fünf Minuten deutlich Aluminium gelöst und transportiert worden ist. In

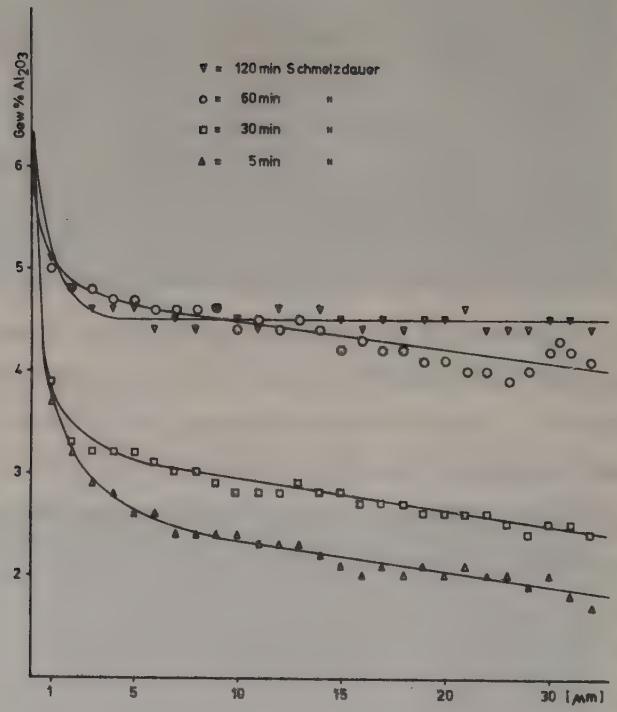

Abb. 23 Gelöste Menge des Aluminiums in einer Bleiorthosilikatschmelze in Abhängigkeit von der Schmelzdauer und vom Abstand zum Kontakt Al_2O_3/Pb_2SiO_4

einem Abstand von 25 /um vom Plättchen ist bereits 1 % Aluminium gelöst.

Aus der Abbildung 23 folgt insgesamt, daß die Diffusion des Aluminiums in der Schmelze so hoch ist, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Auflösung ist.

4.3.4 Thermische und röntgenographische Phasenbestimmung im System Pb_2SiO_4 - Al_2O_3

Wie die vorangehende Untersuchung am Mikroskopheiztisch zeigt, kommt es insbesondere im System Pb_2SiO_4-Al_2O_3 zu zahlreichen Phasenneubildungen. Lediglich die Phase $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ entsteht aus den bleiärmeren Silikaten mit Al_2O_3. Deshalb wurde den Reaktionsvorgängen des Bleiorthosilikates mit Korund besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Für die Differentialthermoanalyse wurden Mischungen im Abstand von etwa 5 Mol% im Bereich von 100 bis 45 Mol% Pb_2SiO_4 hergestellt. Alle Mischungen wurden geschmolzen und zu Gläsern abgeschreckt. Diese homogenisierten Gläser wurden aufgemahlen und durch mehrtägiges Tempern unterhalb der Solidustemperatur zur Kristallisation gebracht. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Da das System stark zur Glasbildung neigt, konnten, wie bereits erwähnt, zur Auswertung nur die Aufheizungskurven verwendet werden. Aus diesen Haltepunkten wurde das in Abbildung 24 wiedergegebene

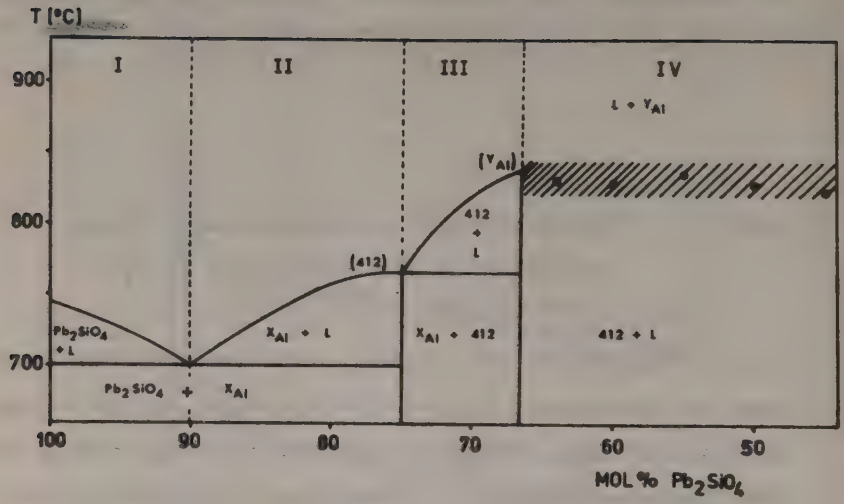

Abb. 24 Phasendiagramm von Pb_2SiO_4 - Al_2O_3
in den Grenzen von 100 bis 45 Mol% Pb_2SiO_4
I, II, III, IV = Konzentrationsbereiche

Phasendiagramm konstruiert. Das System zeigt demnach bei $700^{\circ} \pm 5^{\circ}$ C und einer Konzentration von 90 Mol% Pb_2SiO_4 und 10 Mol% Al_2O_3 ein Eutektikum. Bei $764^{\circ} \pm 5^{\circ}$ C und einer Zusammensetzung von 75 Mol% Pb_2SiO_4 und 25 Mol% Al_2O_3 zeigt das Phasendiagramm ein Peritektikum. Bei $838^{\circ} \pm 5^{\circ}$ C und einer Zusammensetzung von 66,7 Mol% Pb_2SiO_4 und 33,3 Mol% Al_2O_3 beginnt ein ungewöhnlicher Verlauf des Phasendiagrammes. Bis hin zu einer Zusammensetzung von 45 Mol% Pb_2SiO_4 und 55 Mol% Al_2O_3 zeigen die DTA-Aufnahmen nur einen endothermen Effekt, der bei der Temperatur $838^{\circ} \pm 10^{\circ}$ C liegt.

Dem Peritektikum entspricht mit einer Zusammensetzung von $3Pb_2SiO_4 \cdot Al_2O_3$ etwa die Verbindung X_{Al}. Das Schmelzverhalten dieser Verbindung wird von GELLER und BUNTING (1943), die ebenfalls braune Kriställchen beobachtet haben, als inkongruentes Schmelzen bezeichnet. Dabei soll neben Schmelze eine Verbindung der Zusammensetzung $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ entstehen. Der inkongruente Schmelzpunkt wird von ihnen mit $735^{\circ} \pm 5^{\circ}$ C angegeben.

Die Tatsache, daß diese Verbindung X_{Al} beim Zerfall Sauerstoff abgibt, bzw. nur bei Anwesenheit von Sauerstoff entstehen kann, weist auf das Auftreten einer neuen Komponente im System hin, so daß man sich strenggenommen in einem Vierstoffsystem bewegt. Eine spezielle Behandlung der unbekannten Verbindung X_{Al} folgt später (4.4).

Die von GELLER und BUNTING angegebene Verbindung der Produktformel $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ entspricht im Zweistoffsystem

der Zusammensetzung 66,7 Mol% Pb_2SiO_4 und 33,3 Mol% Al_2O_3. Dieser Punkt zeichnet sich im Phasendiagramm dadurch aus, daß hier die Grenze zwischen normalem und anomalem Verlauf der Liquiduskurve liegt. Aus diesem Phasendiagramm wäre zu folgern, daß es nicht sinnvoll ist, das System über die Grenzen von 66,7 Mol% Pb_2SiO_4 hinaus als binär zu betrachten. Die von GELLER und BUNTING aufgeführte Schmelztemperatur von 837° C stimmt gut mit den eigenen Untersuchungen überein. Die Autoren geben an, daß auch diese Verbindung inkongruent schmilzt. Sie sind allerdings nicht in der Lage anzugeben, in welche neuen Phasen $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ neben der Schmelze zerfällt. Auch an den eigenen DTA-Untersuchungen läßt sich wegen des anomalen Verlaufs der Liquiduskurve über Kongruenz oder Inkongruenz des Schmelzpunktes keine Aussage machen.

Diese dynamischen Untersuchungsverfahren wurden durch Quenchingversuche und eine anschließende röntgenographische Phasenanalyse ergänzt. Die Proben wurden in kleinen Tiegeln aus Goldfolie bei der entsprechenden Temperatur mehrere Tage unter Luftzutritt getempert und anschließend rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt (vgl. 4.1.1). Die Zusammensetzung der Proben, die Quenchingtemperatur und die dabei entstandenen Phasen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Im Konzentrationsbereich I (von 100 bis 90 Mol% Pb_2SiO_4) - siehe Abb. 24 - treten unterhalb der Soliduskurve Bleiorthosilikat und X_{Al} auf. Oberhalb der Liquiduskurve wurde nur Glas

gefunden. Zwischen den beiden Kurven konnte neben einer Glasphase nur Bleiorthosilikat festgestellt werden. Der Bereich II (90 bis 75 Mol% Pb_2SiO_4) enthält im Subsolidusbereich die gleichen Phasen wie der Bereich I in diesem Temperaturgebiet. Im Liquidusbereich zeigten sich neben einer Glasphase auch schwache Linien der von GELLER und BUNTING (1943) gefundenen Phase $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Zwischen Liquidus- und Soliduskurve war neben Glas nur die Phase X_{Al} feststellbar. Im Bereich III (75 bis 66,7 Mol% Pb_2SiO_4) konnten im Liquidusbereich neben einer Glasphase Linien einer bisher unbekannten Phase Y_{Al} gefunden werden. Zwischen Solidus- und Liquiduskurve lag neben Glas nur 412 vor. Unterhalb der Soliduskurve konnten die Phasen 412 und X_{Al} identifiziert werden. Im Bereich IV ($Al_2O_3 > 33,3$ Mol%) zeigt das Phasendiagramm keinen normalen Verlauf. Es kann hier nicht zwischen Liquidus- und Soliduskurve unterschieden werden. Dieser Bereich wurde bis 55 Mol% Al_2O_3 untersucht. Alle Proben, die in diesem Bereich unterhalb 838° C getempert wurden, enthielten 412. Proben, die oberhalb dieser Temperatur getempert wurden, bestanden vorwiegend aus Glas und wenig Y_{Al}. Aus diesen Quenchingversuchen kann auf einen inkongruenten Schmelzpunkt der Phase 412 geschlossen werden. 412 zerfällt am Schmelzpunkt in Y_{Al} und Schmelze.

4.3.5 Analysen der verschiedenen Reaktionsprodukte

Die Identifikation der Reaktionsprodukte im System $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ erfolgte auf röntgenographischem Wege durch Vergleich mit Literaturangaben. Ihre d-Werte und relativen Intensitäten sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengefaßt. Dabei handelt es sich um die Verbindungen: $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (=616), X_{Al}, $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (=412) und Y_{Al}.

Daneben wurden auch die Zusammensetzungen aller Reaktionsprodukte chemisch bestimmt. Für die Analysen wurden die Methoden der Elektronenstrahlmikrosonde und Atomabsorptionsspektroskopie benutzt. Diese Verfahren mußten angewandt werden, weil für die Analysen nur sehr wenig Material zur Verfügung stand oder weil sich die zu untersuchenden Kristalle nicht oder nur sehr schlecht aus der sie umgebenden Matrix trennen ließen. Die Elektronenstrahlmikrosonde bietet außerdem den Vorteil, daß mehrere Reaktionsprodukte in einer Probe nebeneinander analysiert werden können. Mit der Mikrosonde wurden alle Elemente bis auf Sauerstoff bestimmt. Bei der Analyse ging man allerdings davon aus, daß die Oxydationsstufen der Elemente in den Reaktionsprodukten sich nicht gegenüber denen in den Ausgangsprodukten geändert haben.

Die Kristalle der Phase X_{Al} wurden mehrfach analysiert (Tab. 12). Als Mittelwert dieser Messungen ergibt sich etwa das molare Verhältnis $PbO : Al_2O_3 : SiO_2$ wie 6,75 : 1 : 3. Die diesem Molverhältnis genau entsprechende gewichtsmäßige

rechnerische Zusammensetzung ist zum Vergleich angegeben; sie weicht für keine Komponente um mehr als 3% vom gemessenen Mittelwert ab.

Die Herstellung der Phase X_{Al} für die Analyse erfolgte durch Tempern eines kompakten Glases der ungefähren Zusammensetzung von X_{Al}. Nach kurzer Zeit bilden sich an der Oberfläche des Glases Kristalle, die bemerkenswerterweise durch Vertiefungen in der Glasoberfläche gekennzeichnet sind (Abb. 25 und 26). In einigen Fällen bilden sich flache Schüsseln aus. Selten bilden sich flache Pyramiden, die Wachstumsstufen zeigen. Ähnliche Pyramiden, jedoch ohne Wachstumsstufen und größer, entstehen, wenn ein kompaktes Glas der Zusammensetzung des verwendeten Standards 412 bei etwa 800° C getempert wird (Abb. 27). Tempert man dieses Glas bei Bedingungen, wie sie zur Bildung von X_{Al} notwendig sind, nämlich bei 700° C, so entstehen Zwillinge.

Die Phase X_{Al} entspricht, wie bereits angedeutet, vermutlich den von GELLER und BUNTING (1943) erwähnten braunen Kristallen. Nach der Analyse jener Autoren sollte diese Verbindung jedoch die Zusammensetzung $8PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ haben. Die Analyse dieser Verbindung wurde daher in den Komponenten Blei und Aluminium zur Kontrolle mit der Atomabsorptionsspektralanalyse wiederholt. Geht man auch hier davon aus, daß die Elemente der Ausgangsprodukte während der Reaktion weder reduziert noch oxydiert wurden, so ergeben sich die Analysenwerte, die in Tabelle 13 dargestellt sind. Der Wert für SiO_2

Abb. 25 X_{Al} V = 220 fach

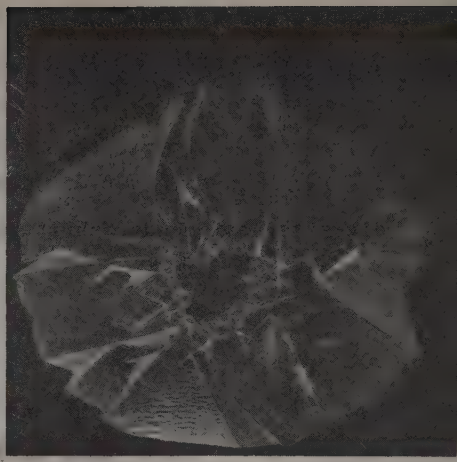

Abb. 26 X_{Al} V = 360 fach

Abb. 27 $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ V = 90 fach

wurde aus der Differenz der Summe der beiden anderen Oxide zu 100 berechnet. Deshalb ist hier für SiO_2 der relativ größte Fehler zu erwarten. Auch aus dieser Analyse läßt sich in guter Näherung die Summenformel $6{,}75\ PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ bilden. Für SiO_2 beträgt die Abweichung dabei allerdings 10%.

Schmilzt man die Verbindung 412 auf einem Korundplättchen auf, so bilden sich aus dieser Schmelze Kristalle mit tetragonalem Habitus (vgl. 4.3.2.3 und Abb. 21 und 22). Die Analyse dieser Kristalle ergab das molare Verhältnis $PbO : Al_2O_3 : SiO_2$ wie 4 : 2 : 3 (Tab. 14). Tempert man ein Glas dieser Zusammensetzung bei 900° C, so bilden sich Kristalle, die ebenfalls diese Zusammensetzung haben (Tab. 14).

Überschreitet man im Zweistoffsystem Pb_2SiO_4-Al_2O_3 die Grenze von 33,3 Mol% Al_2O_3 zur aluminiumreicheren Seite, so bildet sich durch Temperung derartiger Gläser über 840° C eine Phase, die mit Y_{Al} bezeichnet wird. Sie kristallisiert in feinen Nädelchen aus der Schmelze (Abb. 32, Seite 111). Das Röntgendiagramm zeigt neben einem Glasberg einige Linien, die alle in dem Diagramm von 423 enthalten sind (Abb. 28). Die chemische Analyse dieser Nadeln mit der Mikrosonde führt ebenfalls zur Verbindung 423 (Tab. 14). Es muß jedoch festgestellt werden, daß große Bereiche gefunden wurden, die eine davon abweichende Zusammensetzung haben. Diese sogenannte Phase Z_{Al} hat die ungefähre molare Zusammensetzung $PbO : Al_2O_3 : SiO_2$ wie 5 : 9 : 2 (Tab. 14).

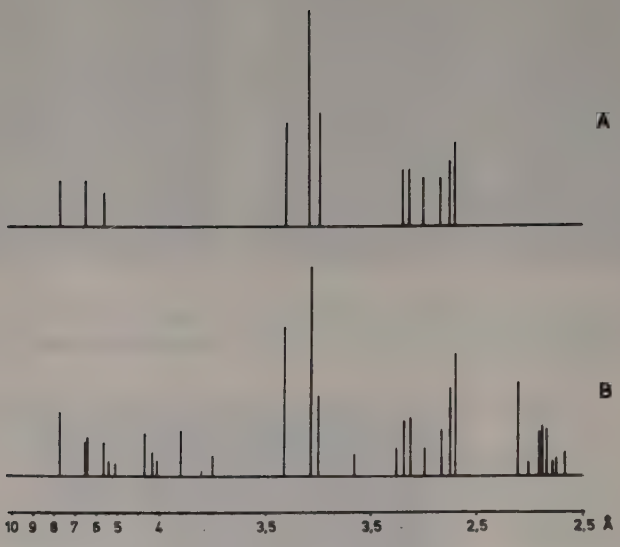

Abb. 28 d-Wert Strichdiagramme von

A = Y_{Al}

B = 423

Die in der Literatur beschriebene Verbindung $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (=616) wurde nur in den Systemen $PbSiO_3$-Al_2O_3 und $Pb_3Si_2O_7$-Al_2O_3 gefunden (vgl. 4.3.2.1/2). Das Röntgendiagramm dieser Verbindung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den von GIBBS, TURNER und BLOSS (1962) angegebenen Werten. Die chemische Analyse dieser Verbindung mit der Mikrosonde enthält Tabelle 14; sie stimmt gut mit der oben angegebenen Zusammensetzung überein.

4.4 SPEZIELLE BETRACHTUNGEN DER PHASE X_{Al}

Die Phase X_{Al}, die zuerst unter dem Heiztischmikroskop beobachtet wurde, ist aus mehreren Gründen besonders interessant. Ungewöhnlich in diesem System ist die braunrote Färbung der Kristalle und die bei ihrem Schmelzen auftretende Gasentwicklung. Auffallend war auch die Tatsache, daß die Kristallisation der Verbindung nur in Gegenwart von Sauerstoff erfolgte. Dies alles deutet darauf hin, daß es vermutlich zu einer Oxydation des Bleis gekommen ist.

Es wurden daher spezielle Präparationsversuche zur Darstellung der Phase X_{Al} unternommen. Das geschah durch Zusammenschmelzen der drei Oxide PbO, Al_2O_3 und SiO_2 in dem durch die Analyse gegebenen stöchiometrischen Verhältnis im Platin-

tiegel. Um den Platintiegel vor Korrosion zu schützen, wurde auch zu diesem Gemisch etwas NH_4NO_3 hinzugefügt. Die Schmelze wurde dann zu einem Glas abgeschreckt. Dieser Vorgang (Schmelzen - Abschrecken) wurde so oft wiederholt, bis das Glas schlierenfrei und homogen war. Hier muß bemerkt werden, daß unter diesen Versuchsbedingungen die Zugabe eines Oxydationsmittels nicht die ursprüngliche Oxydationsstufe des Bleis ändert, wie aus vergleichenden Heiztischversuchen ohne Zusatz hervorgeht. Das Glas wurde gemahlen und das Pulver bei 700° C unter Laboratmosphäre getempert. Dabei entstand ein rotbraun gefärbtes Reaktionsprodukt. Es wurde nun versucht, Kristallitgrößen zu erzeugen, die für Einkristalluntersuchungen geeignet sind. Langsames Abkühlen der Schmelze führte nicht zu dem gewünschten Erfolg, was - bedingt durch die Zersetzung am Schmelzpunkt - zu erwarten war. Die Reaktion wurde in verschiedenen Atmosphären wie Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Argon durchgeführt. In sauerstofffreier Atmosphäre konnte überhaupt keine Kristallisation festgestellt werden. Die Reaktion in reiner Sauerstoffatmosphäre brachte hinsichtlich der Kristallitgröße keine Änderung im Vergleich zur Reaktion in Laboratmosphäre. Lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter Sauerstoff größer.

Es wurden danach Versuche unternommen, die Phase X_{Al} unter hydrothermalen Bedingungen entstehen zu lassen. Die angewendeten Reaktionsbedingungen dafür waren T = 600° C und p = 2100 at. Als Reaktionsgefäß dienten Goldröhrchen von einer Länge von etwa 3 bis 5 cm und einem Durchmesser von 0,3 cm,

die an beiden Enden zugeschweißt wurden. Der gewünschte Reaktionsdruck wurde durch den Füllungsgrad (2/3 des vorhandenen freien Volumens wurden mit Wasser gefüllt) eingestellt. Der Füllungsgrad in der Druckbombe war etwa 10% höher, um ein Platzen des Goldröhrchens, dessen Wandstärke 0,1 mm betrug, zu verhindern. Die Reaktionszeiten betrugen zwei bis zwanzig Tage. Es konnten auch durch diese Versuche keine größeren Einkristalle erhalten werden. In einigen Versuchen wurde der Sauerstoffpartialdruck durch Einsatz von PbO_2 statt PbO erhöht. Aber auch so konnten keine besseren Wachstumsbedingungen für Einkristalle erreicht werden.

Einkristalle bis maximal 100 /um Durchmesser bildeten sich lediglich beim Schmelzen von Bleiorthosilikat auf einer Korundunterlage (vgl. Abb. 18). Gute Ergebnisse konnten auch beim Tempern eines kompakten Glases der Zusammensetzung X_{Al} erreicht werden. In beiden Fällen konnten jedoch die Kristalle nicht aus dem Glas isoliert werden.

4.4.1 Qualitative Messung von Gewichtsverlust bzw. -zunahme beim Schmelzen bzw. Kristallisieren der Verbindung X_{Al}

Die Gasentwicklung beim Schmelzen und die Abhängigkeit der Kristallisation vom Sauerstoff legten es nahe, diese Vorgänge auch gewichtsmäßig zu überwachen. Es wurde daher eine Probe von ca. drei Gramm in einem Tiegel aus Goldfolie eine Stunde bei 700° C getempert und dann abgeschreckt. Nach dieser Zeit konnte mit einer Halbmikrowaage deutlich eine Gewichtszunahme von einigen zehntel Milligramm festgestellt werden und umgekehrt trat nach dem Schmelzen bei 870° C ein Gewichtsverlust ein. Dieser Prozeß wurde mehrere Male wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abb. 29 dargestellt. Eine quantitative Auswertung dieser Untersuchungen war nicht möglich, da die Probe in diesen kurzen Reaktionszeiten nur oberflächlich unter Aufnahme von Sauerstoff zu X_{Al} kristallisiert ist. Der Gewichtsverlust beim Schmelzen, der nicht allein durch die Abgabe des Sauerstoffs bedingt ist, sondern im wesentlichen von der Verdampfung des PbO herrührt, ist bei diesen Versuchen etwas größer als bei den Untersuchungen über Verdampfungsverluste beim Bleiorthosilikat (vgl. 4.2.3). Das liegt an der bewußt größer gewählten Oberfläche der Proben für die Kristallisationsversuche von X_{Al}, um eine möglichst große Sauerstoffaufnahme bei der Kristallisation zu ermöglichen.

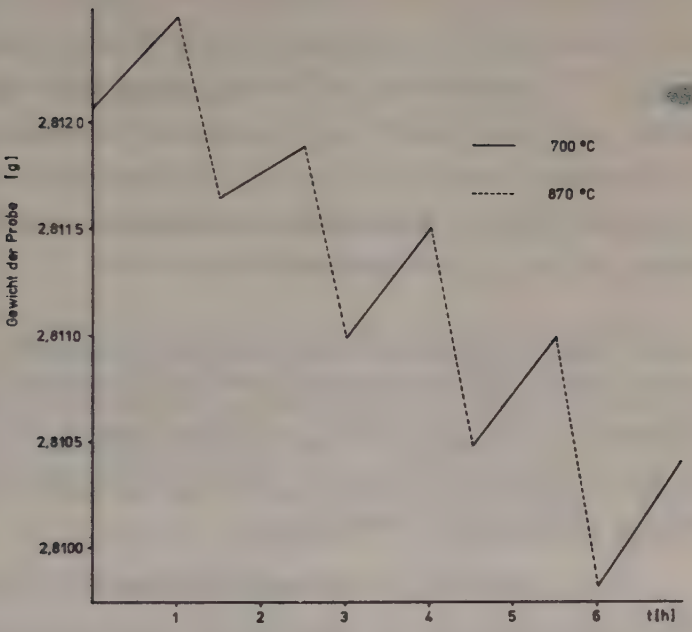

Abb. 29 Gewichtszunahme und -abnahme beim Kristallisieren und Schmelzen der Phase X_{Al}

4.4.2 Massenspektrometrische Untersuchung des Schmelzvorganges

Aus den bisherigen Beobachtungen kann man folgern, daß es sich bei der Gasentwicklung am "Schmelzpunkt" um Sauerstoff handeln muß. Dieser sollte daher qualitativ auf massenspektrometrischem Wege nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck wurde eine Probe in einer Vakuumapparatur geschmolzen. Die Messung erfolgte wie in 4.1.9 beschrieben.

Während des Schmelzprozesses wurde zunächst der Massenbereich von 0 - 200 durchfahren, wobei neben gewissen Restgaskomponenten der Luft Sauerstoff in großer Menge zu finden war. Bei vergleichbaren Versuchen mit einem Glas der Zusammensetzung X_{Al} fehlte diese Erscheinung.

Um die Menge des freiwerdenden Sauerstoffs und die zugehörige Reaktionstemperatur abzuschätzen, wurde der Massenbereich von 26 - 35 wiederholt mit einer Frequenz von 1 Minute verfolgt, wobei die Temperatur beginnend bei 500° C alle 10 Minuten um 50° C erhöht wurde. Vor dem Schmelzen von X_{Al} kann in diesem Bereich nur Stickstoff festgestellt werden. Beim Schmelzen tritt deutlich eine Linie bei der Massenzahl 32 auf, deren Intensität weit größer ist, als die der Linie von Stickstoff bei der Massenzahl 28. Nachdem X_{Al} vollständig geschmolzen ist, hört die Sauerstoffentwicklung in der Probe auf, was durch das Verschwinden der Linie bei der Massenzahl 32 gekennzeichnet ist. Die Linie verschwindet, weil wäh-

rend der Messung die Apparatur weiter evakuiert wird (Ventil V in Abb. 10 ist dabei gedrosselt), damit der Druck den maximalen Arbeitsdruck der Topatronröhre von 10^{-4} Torr nicht übersteigt.

4.4.3 Quantitative Bestimmung des beim Schmelzen freiwerdenden Sauerstoffs

Zur quantitativen Bestimmung des freiwerdenden Sauerstoffs wurde die Verbindung X_{Al} unter Vakuum in einem geschlossenen System, das ähnlich wie in Abb. 10 aufgebaut war, geschmolzen. Dabei verursachte der freiwerdende Sauerstoff einen Druckanstieg, der quantitativ auswertbar war. Die Eichung erfolgte mit BaO_2, das im Vakuum oberhalb 500° C nach $BaO_2 \rightarrow BaO + 1/2\ O_2$ reagiert. In der Eichkurve wurde für verschiedene Einwaagen der gemessene Druck über dem berechneten O_2-Volumen aufgetragen (Abb. 30).

Auf diese Weise wurden sieben kristalline und eine glasige Probe der Zusammensetzung X_{Al} bestimmt. Die Sauerstoffabgabe beim Schmelzen beträgt im Durchschnitt 0,3 Gew% der Einwaage. Nimmt man an, daß der abgegebene Sauerstoff durch Reduzierung $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$ entsteht, so folgt, daß die Verbindung zu 4,36 Gew% aus vierwertigem Blei besteht. Der Fehler, der sich aus der Reproduzierbarkeit der Bestimmung ergibt, beträgt ± 2 rel%. Die Einzelergebnisse sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

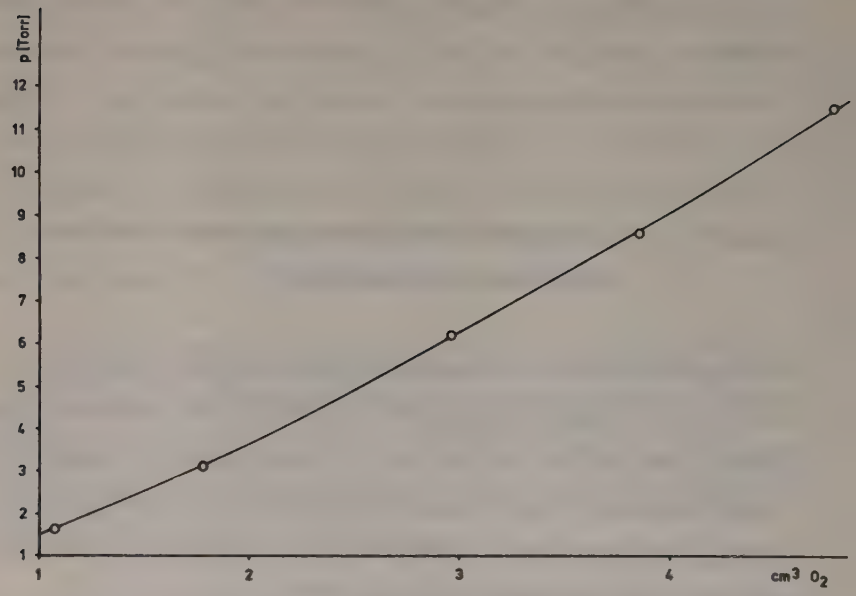

Abb. 30 Eichkurve für die volumetrische Sauerstoffbestimmung

4.4.4 Quantitative Bestimmung des vierwertigen Bleis

Nach der qualitativen und quantitativen Erfassung des Sauerstoffs kann als oxydierbarer Partner bei dieser Verbindung nur Blei in Frage kommen, das vom zweiwertigen Zustand ganz oder teilweise in den vierwertigen Zustand wechseln müßte. Auch sprach die intensive rotbraune Farbe in dem an sich farblos bis schwach gelblich gefärbten Glassystem für einen doppelten Wertigkeitszustand des Bleis. Ungewöhnlich ist allerdings, daß sich die Umwandlung von zweiwertigen zu vierwertigen Blei bei solch hohen Temperaturen von 700° C vollzieht. Nur in wenigen Verbindungen ist das vierwertige Blei bis etwa 600° C stabil, oberhalb dieser Temperatur wird es normalerweise zu zweiwertigem Blei reduziert.

Mit Hilfe der Analyse nach Bunsen, wie sie in 4.1.6 beschrieben ist, wurde eine direkte Bestimmung des Gehaltes an Pb^{4+} in der Verbindung X_{Al} quantitativ durchgeführt. Diese Analyse ergab 4,37 Gew% Pb^{4+}. Wie entsprechende Versuche bestätigten, war es wichtig, das eingesetzte Analysengut nicht zu lange zu mahlen, weil dabei offensichtlich schon ein Teil des Bleis reduziert wird. So betrug der Pb^{4+}-Gehalt von X_{Al} nach einer einstündigen Mahldauer nur noch 4,09 Gew%. Die Analysenwerte sind gut reproduzierbar; der Fehler liegt bei $\pm$ 1 rel%. Das Vorliegen dreiwertigen Bleis kann, wie Messungen an der Magnetwaage zeigen, ausgeschlossen werden.

Insgesamt stimmt das Ergebnis sehr gut mit den Sauerstoffanalysen aus 4.4.3 überein. Daraus ist zu entnehmen, daß beim Kristallisieren bzw. Zersetzen Sauerstoff in dem Maße aufgenommen bzw. abgegeben wird, wie Pb^{2+} zu Pb^{4+} oxydiert bzw. reduziert wird. Da bei den Analysen mit der Mikrosonde oder dem Atomabsorptionsspektrometer immer der gesamte Bleianteil ohne Rücksicht auf seine Wertigkeit in der Verbindung bestimmt wurde, ist es nötig, die Analysenergebnisse hinsichtlich des Bleis zu korrigieren. Die Produktformel müßte dann statt $6{,}75PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ lauten: $51PbO \cdot 3PbO_2 \cdot 8Al_2O_3 \cdot 24SiO_2$.

4.4.5 Röntgenographische Untersuchungen

Obwohl es sich nach dem mikroskopischen Eindruck zweifellos um eine kristalline Verbindung nach entsprechender Temperung des Glases der Zusammensetzung X_{Al} handelt, war es mühsam, auswertbare röntgenographische Pulverdiagramme zu erhalten. Dies gelang hinreichend nur, wenn die Probe nach dem Tempern aufgemahlen und anschließend wieder getempert wurde. Dies wurde in einem etwa 24-Stundenrhythmus zehn Tage lang wiederholt. Aber auch die Röntgendiagramme der so behandelten Proben waren schlechter (Verhältnis Linie zu Untergrund) als Diagramme anderer Bleisilikate (Abb. 31). Fächerartige Verwachsungen der Kristalle und das Auftreten einzelner scharfer und intensiver Röntgenlinien ließen die Vermutung von Textur-

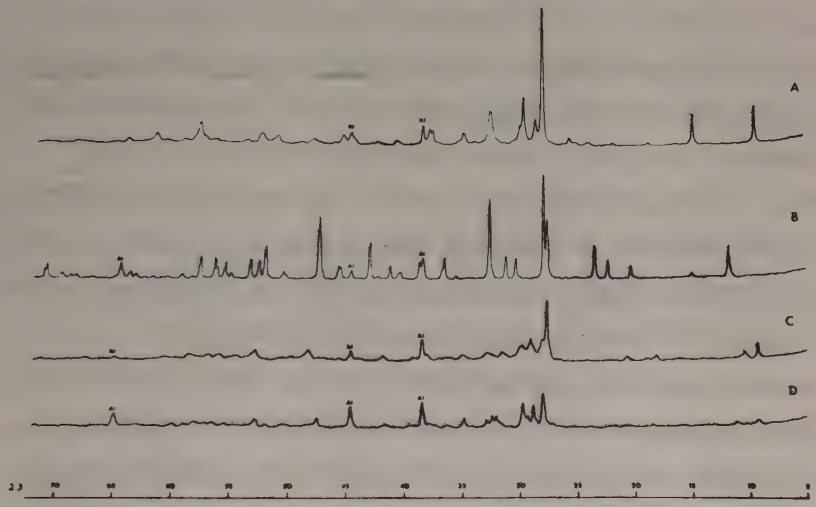

Abb. 31 Röntgendiagramme von

A = Pb_2SiO_4

B = $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

C = X_{Al}

D = X_{Ga}

effekten aufkommen, weshalb die Pulverproben mit Kieselgel und amorphem Aluminiumhydroxid gemischt wurden. Es konnten jedoch auch so keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Um sichergehen zu können, daß tatsächlich nur kristallines Material einer einzigen Phase zur röntgenographischen Untersuchung kam, wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Hilfe einer Mikrotechnik gemacht. Dabei wurde Kristallpulver von einer einzelnen Kristallfläche verwendet (vgl. 4.1.3). Das so erhaltene Röntgendiagramm ist linienärmer. Alle Linien sind aber in dem Diagramm, das mit dem Goniometerverfahren aufgenommen wurde, enthalten. Da die mikroskopische Betrachtung der Kristallisate einen hexagonalen Habitus erkennen ließ, wurde versucht, diese Röntgendiagramme auch hexagonal zu deuten. Eine derartige Indizierung führte bis auf zwei Linien zu einer befriedigenden Übereinstimmung von X_{Al} mit einer hexagonalen Struktur (Tab.10).

Da es nicht möglich war, genügend große Einkristalle zu züchten, konnte auf röntgenographischem Wege keine weitere Information zur Struktur der Verbindung X_{Al} erhalten werden. Es wurde auch der Versuch gemacht, durch Elektronenbeugung an sehr kleinen Kristalliten kristallographische Informationen zu gewinnen. Bei der Auswertung der Beugungsdiagramme erschienen jedoch nur die Reflexe des elementaren Bleis. Es muß angenommen werden, daß durch den Elektronenbeschuß eine Reduzierung der Bleiionen zu elementarem Blei stattgefunden hat. KUHN und SCHIMMEL (1957) fanden entsprechend, daß es bei Elektronenbeschuß von Bleigläsern zur Metallausscheidung kommen kann.

4.5 ERSATZ DES ALUMINIUMS DURCH ANDERE DREIWERTIGE IONEN IN DER VERBINDUNG X_{Al}

Kristallchemisch ist es interessant zu prüfen, ob an Stelle des Aluminiums in der Verbindung X_{Al} auch andere dreiwertige Elemente zu einer Oxydation des Bleis führen. Insbesondere bot sich das Gallium an, dessen Ionenradius mit 0,62 Å[+] dem des Aluminiums mit 0,57 Å sehr ähnlich ist. Spurenweise tritt Ga als ständiger Begleiter des Al in der Natur auf und wird z.B. auch in Feldspatformen wie $BaAl_2Si_2O_8$ und $SrAl_2Si_2O_8$ nach GAZZONI (1973) beobachtet. Wie Al_2O_3 kristallisiert auch Ga_2O_3 in einem Korundtyp. Weniger Aussicht auf ein entsprechendes Verhalten war wegen der viel größeren Ionenradien bei den übrigen Elementen dieser Gruppe Indium (In^{3+} = 0,92 Å) und Thallium (Tl^{3+} = 1,05 Å), sowie den Nebengruppenelementen Scandium (Sc^{3+} = 0,83 Å), Yttrium (Y^{3+} = 1,06 Å) und Lanthan (La^{3+} = 1,22 Å) zu erwarten. Untersucht wurden weiterhin Eisen im Form von Fe_2O_3 (Fe^{3+} = 0,67 Å) und Chrom in Form von Cr_2O_3 (Cr^{3+} = 0,63 Å).

Bei diesen Präparationsversuchen entstanden rötlichbraune Reaktionsprodukte, wenn das Al in X_{Al} stöchiometrisch durch Ga, Fe oder Cr ersetzt wurde. Diese Produkte werden im folgenden mit X_{Ga}, X_{Fe} und X_{Cr} bezeichnet.

[+] Die Ionenradien in dieser Arbeit sind nach V.M. Goldschmidt in metallischer Bindung nach Laves angegeben.

Hinzuweisen ist auf einen Versuch von ITO und FRONDELL (1968), denen es gelang, im Melanotektit ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$) das Eisen durch Gallium zu ersetzen und so das galliumhaltige Bleisilikat $Pb_2Ga_2Si_2O_9$ herzustellen. ITO (1973) konnte das Gallium auch durch Indium ersetzen.

4.5.1 Verbindung X_{Ga}

4.5.1.1 Herstellung und Analyse

Die Präparation der Phase X_{Ga} erfolgte wie die der Phase X_{Al} (siehe 4.4). Dabei entstanden Kristallisate, die in Form und Morphologie dem X_{Al} sehr ähnlich sind (Abb. 33). Auch sie zersetzen sich unter Sauerstoffentwicklung bei etwa 690° C. Ebenso konnte in der Verbindung X_{Ga} durch die Analyse nach Bunsen vierwertiges Blei gefunden werden. Die Verbindung enthält 2,0 Gew% $\pm$ 1 rel% Pb^{4+}. Auch hier, wie bei X_{Al}, ist die Oxydation des Bleis bei T> 650° C erfolgt. Wurden X_{Al} und X_{Ga} geschmolzen und zu einem Glas abgeschreckt, so kann in den Gläsern kein vierwertiges Blei mehr festgestellt werden.

Eine Gesamtanalyse wurde mit der Elektronenstrahlmikrosonde durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 aufgeführt. Daraus ergibt sich ungefähr ein Molverhältnis von $PbO : Ga_2O_3 : SiO_2$ wie 6 : 1 : 3. Berücksichtigt man, daß X_{Ga} zu 2,0 Gew% aus Pb^{4+} besteht, so müßte man die Formel

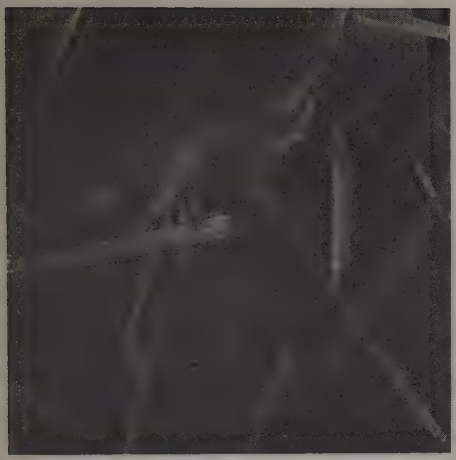

Abb. 32 Y_{Al} V = 530 fach

Abb. 33 X_{Ga} V = 110 fach

REM-Aufnahme

Abb. 34 Z_{Ga} V = 550 fach

folgendermaßen korrigieren: $51PbO \cdot 1{,}5PbO_2 \cdot 8{,}75Ga_2O_3 \cdot 25SiO_2$.

4.5.1.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulverdiagramme von X_{Ga} (Tab. 17) waren ähnlich wie die von X_{Al} und in Bezug auf das Verhältnis Linie zu Untergrund schlechter als die Diagramme anderer Bleisilikate (vgl. Abb. 31). Es war nicht möglich, Einkristalle zu züchten, doch ließen sich Kristallbruchstücke von etwa 50 bis 100 µm Durchmesser aus getemperten Glasproben gewinnen. Diese erlaubten Röntgenaufnahmen mit einer Gandolfi-Kamera. So konnte mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß anhaftende Glasphase die Intensität der Röntgenreflexe schwächt. Die Aufnahme mußte 14 Stunden belichtet werden. Zur Unterdrückung des Untergrundes wurde in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet. Dennoch waren sehr schwache Linien kaum noch auszuwerten. Die Gandolfi-Aufnahme lieferte ein linienärmeres Diagramm als die Zählrohraufnahme. Alle Linien aus dem Diagramm der Gandolfi-Aufnahme sind in dem entsprechenden Pulverdiagramm enthalten. Die gleichen Röntgenaufnahmen wie mit der Gandolfi-Kamera erhält man, wenn wieder mit einer Mikrotechnik Pulver von einer Kristallfläche entnommen und nach dem in 4.1.3 und 4.4.5 beschriebenen abgewandelten Debye-Scherrer-Verfahren geröntgt wird.

Zwischen den Diagrammen von X_{Ga} und X_{Al} besteht eine gewisse Ähnlichkeit (Abb. 35), die auf eine ähnliche Struktur dieser beiden Verbindungen schließen läßt.

4.5.2 Weitere Reaktionen von Pb_2SiO_4 mit Ga_2O_3

Systematische Untersuchungen von Verbindungsbildungen im System Pb_2SiO_4-Ga_2O_3 von 100 bis 50 Mol% Pb_2SiO_4 erbrachten eine weitere Verbindung (Z_{Ga}), die farblos und nadelförmig in einer Glasmatrix kristallisiert (Abb. 34, S.111). Diese Phase wurde in allen Reaktionsansätzen gefunden, die mehr als 30 Mol% Ga_2O_3 enthalten und bei mehr als 700° C getempert wurden. Das Röntgendiagramm dieser Verbindung zeigt Tabelle 17. Die chemische Analyse erfolgte auch in diesem Fall mit der Elektronenstrahlmikrosonde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefaßt. Daraus ergibt sich eine Produktformel der Zusammensetzung $5PbO \cdot 8Ga_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Diese Formel ist der Verbindung Z_{Al} sehr ähnlich, allerdings etwas galliumärmer. Beide Verbindungen liegen, obwohl sie mit Orthosilikatschmelzen entstehen, nicht im binären System Pb_2SiO_4-Al_2O_3 bzw. Pb_2SiO_4-Ga_2O_3.

Verbindungen, die den Zusammensetzungen 412 und Y_{Al} im System Pb_2SiO_4-Al_2O_3 entsprechen, konnten bei Ersatz durch Ga_2O_3 nicht gefunden werden.

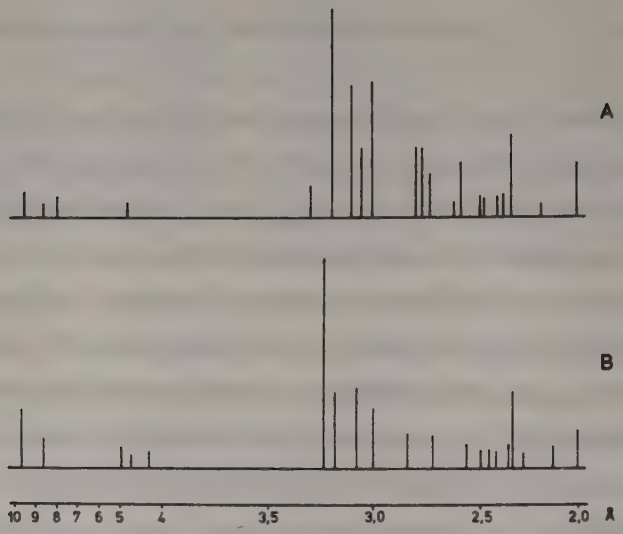

Abb. 35 d-Wert Strichdiagramme von

A = X_{Ga}

B = X_{Al}

4.5.3 Die Verbindungen X_{Cr} und X_{Fe}

Auch bei diesen intensiv gefärbten Produkten, die nach dem stöchiometrischen Ansatz von X_{Al} entstanden waren, wurde der Oxydationszustand des Bleis überprüft, was wiederum nach der Methode von Bunsen erfolgte. Für die Verbindung, in der Aluminium durch Chrom ersetzt wurde, ist diese Bestimmung dann problematisch, wenn sich Chromate oder Dichromate in der Verbindung gebildet haben. Nach

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Cl_2$$

entsteht auch freies Chlor, das einen zu hohen Pb^{4+}-Gehalt vortäuschen kann. CrO_4^{2-} gäbe die gleiche Reaktion, da das Gleichgewicht

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

durch die Zugabe der konzentrierten HCl ganz auf die rechte Seite verschoben wäre. Vorversuche lassen tatsächlich vermuten, daß in dieser Verbindung X_{Cr} eine Bildung von Chromat- bzw. Dichromationen stattgefunden hat. Löst man nämlich X_{Cr} in konzentrierter KOH-Lösung, so entsteht eine gelbe Lösung, deren Farbton beim Ansäuern in Orange übergeht. X_{Cr}-Glas gibt unter gleichen Bedingungen eine grünliche Lösung, die jedoch deutlich gelber als eine Cr^{3+}-Lösung ist.

Die Analyse nach Bunsen ergibt für den Fall, das alles Chrom als Chromat bzw. Dichromat vorliegt, für X_{Cr} einen Anteil von 5,3 Gew% Cr. Aufgrund der Einwaage sollte der Chromgehalt jedoch bei 5,8 Gew% liegen. Es muß daher angenommen werden, daß die Oxydation Cr^{3+} zu Cr^{6+} nicht vollständig ver-

laufen ist.

Das X_{Cr}-Glas enthält nach der Analyse 1,8 Gew% Cr^{6+}. Für X_{Cr} kann somit das Vorhandensein vierwertigen Bleis ausgeschlossen werden. Die Farbe ist als Dichromatfarbe zu erklären und beruht nicht auf verschiedenen Oxydationsstufen des Bleis.

In der Verbindung X_{Fe} konnte ebenfalls kein vierwertiges Blei gefunden werden. Die Färbung wird hier durch das Fe^{3+}-Ion verursacht.

4.6 IR - UND RAMAN - SPEKTROSKOPIE

Die röntgenographischen Untersuchungen der Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} brachten keine sicheren Hinweise über den strukturellen Aufbau dieser kristallinen Verbindungen. Auch die lichtoptische Untersuchung dieser Silikate hinsichtlich kristallographischer und morphologischer Daten erwies sich aufgrund der extrem hohen Lichtbrechung und wegen des Fehlens brauchbarer Einkristalle als sehr schwierig und kaum ergiebig. Außer dem anisotropen Verhalten konnten keine weiteren Daten dieser Art gewonnen werden.

Daher wurde versucht, mit Hilfe von IR- und Ramanspektroskopischen Messungen an Pulverpräparaten weitere Informationen zur Struktur dieser Verbindung zu erhalten. Besonders geeignet sind diese Verfahren für Aussagen über Ordnungs- und Unordnungsprobleme, über die koordinativen Verhältnisse der Kationen und über die Anordnung der SiO_4-Tetraeder.

Es wurden Spektren von folgenden Bleisilikaten angefertigt: Pb_2SiO_4, X_{Al}, X_{Ga}, $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Außerdem wurden als Bezugsverbindungen die Verbindungen SiO_2 (β-Quarz), Almandin ($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$), Al_2O_3 (α-Korund), PbO (gelb), Pb_3O_4 und PbO_2 ausgewählt und deren Absorptionsspektren gemessen. Aufgrund der schwarzen Färbung des PbO_2 konnten bei dieser Verbindung keine Absorptionsbanden beobachtet werden.

4.6.1 Zur Anordnung der SiO_4 - Tetraeder

Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Silikaten wurden bereits von vielen Autoren durchgeführt: MATOSSI (1937, 1949), LAUNER (1952), MILKEY (1960), SAKSENA (1961), MOENKE (1962). Leider beschränken sich die meisten von ihnen nur auf beschreibende Angaben. Diese lassen zwar einen Vergleich der Diagramme und damit eine Identifikation der Silikatstruktur zu, erlauben jedoch keine eindeutige Zuordnung von Schwingungen zu den angeführten Absorptionsbanden.

Die Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} liefern, wie gezeigt wurde, nur schlechte Röntgendiagramme. Daher ist die Frage interessant, ob der Grund dafür in einem merklich glasigen Anteil der Proben zu suchen ist, oder ob bei den Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} größere Unordnung vorliegt als im gut kristallisierten Bleiorthosilikat, das ein einwandfreies Röntgendiagramm ergibt. Röntgenographisch konnte aufgrund der Untergrundanhebung (PATZAK, KONOPICKY 1966) kein Glasanteil in den Proben festgestellt werden. Da durch infrarotspektroskopische Untersuchungen Ordnungs-Unordnungserscheinungen besser zu beobachten sind als röntgenographisch (LAVES, HAFNER 1956), wurden die IR-Spektrogramme von den Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} mit denen des Bleiorthosilikates verglichen. Darüberhinaus wurden diese Verbindungen nach dem Tempern gemahlen und ungemahlen untersucht, um einen Einfluß des Mahlens auf das Gitter festzustellen.

Nach Untersuchungen von HENNING (1968) nimmt generell die Anzahl der Banden im glasigen Zustand ab. Dafür tritt eine Verbreiterung der Banden auf, so daß weniger differenzierte Spektren entstehen. Beim Vergleich der Spektren der Phasen X_{Al} und X_{Ga} mit dem des wohldefinierten kristallinen Bleiorthosilikates kann aber weder eine Verringerung der Anzahl der Banden noch eine Verbreiterung derselben festgestellt werden. Die absoluten Intensitäten der Banden können für diese Betrachtungen nicht herangezogen werden, da sie in starkem Maße von der Präparation abhängen.

Die Hauptbande der Phase X_{Ga} bei 920 cm^{-1} ist augenscheinlich verbreitert. Bei allen anderen untersuchten Bleisilikaten, auch bei X_{Al} (Abb. 36), ist diese Bande deutlich aufgespalten. Aus dieser Tatsache darf man jedoch nicht auf einen geringeren Ordnungsgrad im Gitter von X_{Ga} schließen, da bei näherer Betrachtung die Verbreiterung der Bande durch eine Überlagerung zweier Extremwerte entstanden ist. Das läßt sich an der Asymmetrie der Bande (Abb. 36) erkennen. Die Extremwerte liegen hier dichter beieinander, als bei den anderen untersuchten Bleisilikaten, so daß es nicht mehr zu einer Aufspaltung in zwei Einzelbanden kommt. Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen läßt sich also nicht ableiten, daß die Gitter der Phasen X_{Al} und X_{Ga} eine stärkere Unordnung als das damit verglichene kristalline Bleiorthosilikat aufweisen.

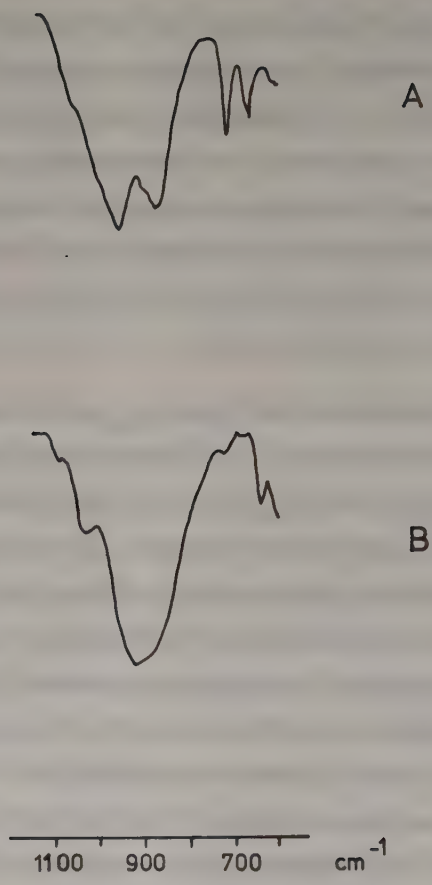

Abb. 36 Vergleich der Hauptbanden des SiO_4-Tetraeders von A = X_{Al} und B = X_{Ga}

Beim Vergleich der Spektren der gemahlenen und ungemahlenen Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} fällt auf, daß die Wellenzahlen, sofern eine Verschiebung aufgetreten ist, grundsätzlich bei den gemahlenen Verbindungen bei höheren Werten liegen (Abb. 37 und Tabelle 18). Das bedeutet, daß durch den Mahlvorgang im Gitter eine stabilere Anordnung erreicht wird, die zum Schwingungsvorgang eine höhere Anregungsenergie braucht. Darüberhinaus kommt es bei der Verbindung X_{Al} durch das Mahlen zur Ausbildung einer neuen Bande von mittlerer relativer Intensität bei 635 cm^{-1}. Eine sehr schwache Bande bei 616 cm^{-1}, die beim ungemahlenen X_{Al} zu finden ist, verschwindet dafür.

Zur Identifikation der Silikatstrukturen der Bleisilikate wurden sie mit verschiedenen Silikattypen aus der Literatur verglichen. Von Bleiorthosilikat wurden bereits 1969 von BILLHARDT IR-Diagramme angegeben. Ein Vergleich ergibt, daß es sich bei dem hier verwendeten Pb_2SiO_4 um die Hochtemperaturmodifikation des Bleiorthosilikates handelt, was auch röntgenographisch bestätigt wurde.

In weiten Bereichen kann eine gute Übereinstimmung der Banden von X_{Al} und X_{Ga} mit denen von Almandin ($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$) festgestellt werden (Abb. 38). Dies läßt vermuten, daß es sich um Inselsilikate handelt. Wie schon MILKEY (1960) bei der Untersuchung verschiedener Silikate gefunden hat, wird die Lage der Absorptionsbanden durch die koordinativen Bindungsverhältnisse im Anionenkomplex bestimmt. Durch Substitution der Kationen können nur kleinere Effekte erzielt werden, die sich in der Hauptsache im Bereich der Deformationsschwingungen aus-

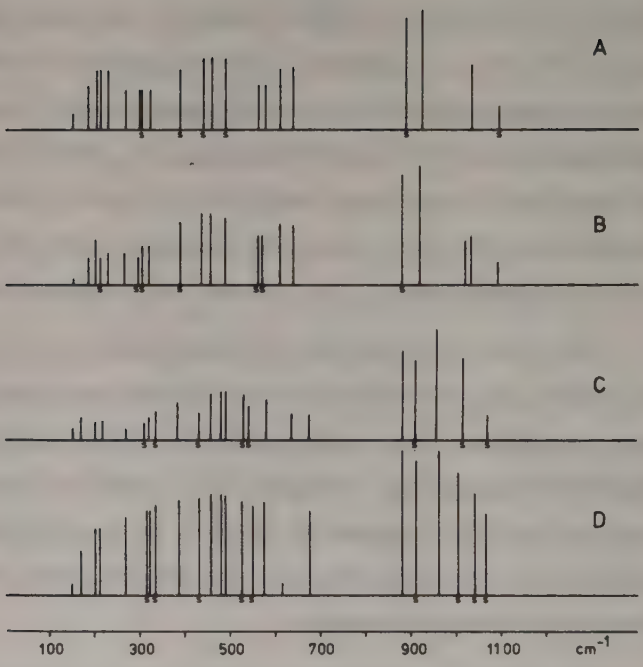

Abb. 37 Strichdiagramme der IR-Spektren von:
A = X_{Ga} gemahlen
B = X_{Ga} ungemahlen
C = X_{Al} gemahlen
D = X_{Al} ungemahlen

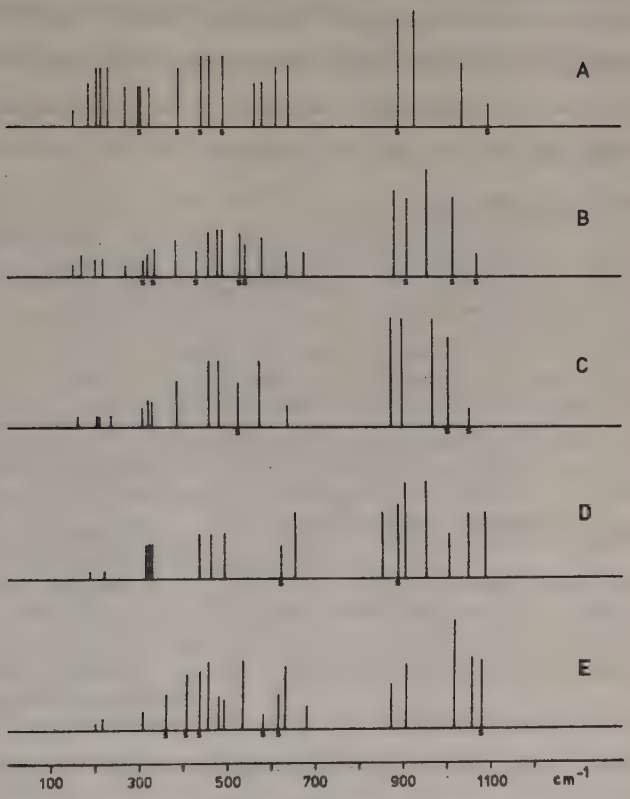

Abb. 38 Strichdiagramme der IR-Spektren von:

A = X_{Ga} gemahlen

B = X_{Al} gemahlen

C = Almandin

D = Pb_2SiO_4

E = $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

wirken. So sind bei den Granaten zum Beispiel die Valenzschwingungen Si-O weitgehend unabhängig von den Kationen. Die Deformationsschwingungen dagegen im Gebiet von 300 - 500 cm^{-1} hängen, wie FARMER (1964) berichtete, mehr von den Kationen ab, da es zu Kopplungen zwischen Si-O- und R-O-Schwingungen kommt (R = Fe, Cr, Al, Ca, Mg, Mn).

LAUNER (1952) untersuchte Silikate verschiedener Strukturen. Er stellte eine Tendenz fest, daß sich die Bandenlagen von den Inselsilikaten zu den Gerüstsilikaten zu höheren Wellenzahlen verschieben. Auch von MATOSSI (1934) wird dieses Phänomen bereits beschrieben. SAKSENA (1961) findet durch Vergleich vieler IR-Spektren von Silikaten, daß alle Silikate im Bereich um 1000 cm^{-1} Hauptabsorptionsbanden aufweisen. TARTE (1965) gibt als stärkste Absorptionsbande für Orthosilikate eine Bande bei 900 - 950 cm^{-1} an, während sie bei Polysilikaten bei 1100 cm^{-1} und mehr liegen kann. Die Anzahl der Banden und die Lage derselben in dem genannten Bereich sind aber charakteristisch für die einzelnen Silikatstrukturen. DUTZ (1972) folgert, daß die Wellenzahlen der verschiedenen Silikatstrukturen durch Wechselwirkung der Atome untereinander und durch Aufspaltungen der entarteten Schwingungen deutliche Verschiebungen erfahren.

DUTZ gibt für die Silikate folgende typische Kennzeichen an:

1. Alle Silikate haben mindestens eine starke Bande bei rund 1000 cm^{-1}.
2. Inselsilikate haben mehrere starke Banden zwischen 800 und 1030 cm^{-1}.
3. Gruppen- und Kettensilikate haben mehr Banden als Inselsilikate. Der Eintritt von Aluminium, Beryllium oder Titan läßt die Zahl der Banden abermals zunehmen.
4. Bei den Schichtsilikaten haben die Zweischichtsilikate starke Banden bei 1025 cm^{-1} und eine charakteristische bei 913 cm^{-1}. Die Banden der Dreischichtminerale zwischen 900 und 1100 cm^{-1} gehen häufig ineinander über.
5. Gerüstsilikate haben viele starke Absorptionsbanden, die bis 1160 cm^{-1} reichen. Sie sind gruppenweise scharf voneinander abgesetzt.
6. Mit zunehmender Verknüpfung von den Insel- zu den Gerüstsilikaten steigen die Frequenzen der Absorptionsschwingungen-

Nach diesem Einteilungsprinzip lassen sich alle hier untersuchten Bleisilikate den Inselsilikaten oder auch den Schichtsilikaten zuordnen. Die Zuordnung zu den Inselsilikaten ist jedoch wahrscheinlicher, da die IR-Spektren aller Al/Ga-haltigen Bleisilikate eine starke Ähnlichkeit zum Spektrum des Pb_2SiO_4 und zum Almandin zeigen, die ja mit Sicherheit zu den Inselsilikaten gerechnet werden müssen. Dieser Analogieschluß kann durch die nachfolgenden Zuordnungen noch weiter erhärtet werden.

Für die Schwingungen des SiO_4-Tetraeder geben MATOSSI (1949) die Wellenzahlen F_2 = 924 cm^{-1}, A_1 = 770 cm^{-1}, F_2 = 450 cm^{-1}, E = 260 cm^{-1} und SIEBERT (1954) F_2 = 935 cm^{-1}, A_1 = 775 cm^{-1}, F_2 = 460 cm^{-1}, E = 275 cm^{-1} an. Von diesen Schwingungen sind nur die zwei dreifach entarteten Schwingungen der Klasse F_2 IR-aktiv; nämlich die asymmetrische Valenzschwingung, die bei einer höheren Wellenzahl liegt und eine Deformationsschwingung bei niedrigerer Wellenzahl. Im Ramanspektrum sind alle vier Schwingungsarten erlaubt. Die beiden für ein ideales Tetraeder charakteristischen IR-aktiven Banden werden daher auch für alle Silikate gefunden. So geben u.a. REY (1966), MATOSSI (1966) und OMORI (1971) je Wellenzahlen von etwa 1000 und 500 cm^{-1} an. Bei 1000 cm^{-1} handelt es sich um die Si-O-Valenzschwingung, bei 500 cm^{-1} um die Deformationsschwingung. Nach DUTZ (1972) liegen die Deformationsschwingungen unterhalb 650 cm^{-1}. Eine Absorptionsbande bei etwa 800 cm^{-1}, die von einigen Autoren als für Silikate typisch angegeben wird, charakterisiert REY (1966) als eine Schwingung, die auf tetraederverknüpfende Si-O-Si-Gruppen zurückzuführen ist. Nach MILKEY (1960) und SIDOROV (1967) ist diese Bande typisch für eine ringförmige Anordnung der SiO_4-Tetraeder, wie sie beispielsweise bei Quarz auftritt.

SAKSENA (1969) berichtete, daß für Glimmer und Orthosilikate die Frequenz der F_2-Schwingungen bei 1000 cm^{-1} mit steigendem Kationenradius erniedrigt wird. Auch TARTE (1963) stellt für Orthosilikate diesen Zusammenhang fest. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Silikate werden die Banden der

Klasse F_2 um 950 cm^{-1} und im Bereich 450 - 460 cm^{-1} gefunden. Daß die gefundenen Wellenzahlen auch hier geringer sind als die, die häufig als charakteristisch angegeben werden, wird durch den großen Ionenradius des Bleis verursacht.

Die Bande bei 800 cm^{-1} taucht bei den in dieser Arbeit untersuchten Silikaten nicht auf. Dies deutet auf das Fehlen von tetraederverknüpfenden Si-O-Si-Brücken hin und ist somit eine Bestätigung der Inselstruktur dieser Silikate.

Wegen der Verzerrung der SiO_4-Tetraeder in den Orthosilikaten (FARMER 1964) kann es zur Aufspaltung der entarteten Schwingungen in ihre individuellen Komponenten kommen. Auch können die IR-inaktiven Schwingungen A_1 und E durch die Verzerrung des Tetraeders IR-aktiv werden, weil bei einem verzerrten Tetraeder auch bei diesen Schwingungen eine Dipolmomentsänderung eintritt. Nach SCHRADER (1968) kann es beim Einbau freier Molekülgruppen in heterodesmische Gitter durch die Fixierung der Atomlagen im Gitter zu einer Erniedrigung der Symmetrie des Gitterplatzes gegenüber der des freien Moleküls kommen. Die Anzahl der Schwingungen gegenüber dem freien Molekül erhöht sich, weil in der Elementarzelle aus jeder Schwingung des Moleküls so viele Schwingungen entstehen, wie Moleküle in der Zelle vorhanden sind. Damit ist auch der Bandenreichtum der Silikatspektren zu erklären. Man darf aber nicht annehmen, daß alle theoretisch möglichen Schwingungen im IR-Spektrum gefunden werden können, denn einerseits können die Frequenzen der einzelnen Baugruppen in der Elementarzelle

sehr ähnlich sein, so daß sie nicht mehr als unterschiedliche Frequenzen beobachtet werden können, andererseits können einige Schwingungen wegen der Symmetriebeziehungen IR-inaktiv sein. Von TARTE (1962, 1963) und HUBIN und TARTE (1971) werden mehrere Bandenlagen für die Klasse F_2 und die Schwingungen A_1 und E angegeben. Für Huttonit ($ThSiO_4$) beispielsweise gibt er für die Valenzschwingung F_2 mehrere Banden im Bereich von ca. 1000 bis 860 cm^{-1} an. Für die Deformationsschwingung F_2 des gleichen Minerals liegen die Frequenzen im Bereich von etwa 580 bis 430 cm^{-1}.

Bei den untersuchten Bleisilikaten treten Absorptionsbanden im Bereich von 1100 bis 850 cm^{-1} mit einer Hauptbande bei 920 bis 965 cm^{-1} auf. Diese Schwingungen werden alle der Valenzschwingung F_2 des SiO_4-Tetraeders zugeordnet, obwohl bei den Bleisilikaten bis zu sechs Banden gefunden wurden, während TARTE bei den von ihm untersuchten Orthosilikaten nicht mehr als drei Banden angibt. Für die Deformationsschwingung F_2 gibt auch TARTE in dem genannten Bereich fünf Frequenzen an. Die eindeutige Zuordnung der Frequenzen der Bleisilikate in diesem Bereich ist schwierig, weil es hier zu Überlagerungen der Deformationsschwingung F_2 des SiO_4-Tetraeders mit Schwingungen Pb-O und Al-O bzw. Ga-O und zu Kopplungen dieser Schwingungen kommen kann. Es wurden daher die Al- bzw. Ga-haltigen Bleisilikate mit dem reinen Bleiorthosilikat und, um die Pb-O-Schwingungen zu erkennen, mit dem Almandin ($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$) verglichen. Banden, die in allen hier untersuchten Silikaten auftauchten, werden als Schwingungen

des SiO_4-Tetraeders angesehen. Dem SiO_4-Tetraeder werden die Schwingungen entsprechend Tabelle 19 zugeordnet. Da das SiO_4-Tetraeder verzerrt ist und nicht mehr der Symmetrie T_d entspricht, wie die Aufspaltung von F_2 zeigt, können auch die Schwingungen der Klassen A_1 und E IR-aktiv werden.

Diese Art der Zuordnung von Absorptionsbanden zu bestimmten Baugruppen durch Vergleich mit Spektren anderer Verbindungen, die die entsprechenden Baugruppen enthalten oder nicht enthalten, beinhaltet einige Unsicherheiten. Durch Koinzidenzen von Absorptionsbanden verschiedener Baugruppen bei gleichen Wellenzahlen kann es zu Fehlinterpretationen kommen, wenn nicht aus diesem Grunde bei der Auswertung der Spektren ganz besonders auf Asymmetrien und auf die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden geachtet wird. Auch die Tatsache, daß das Fehlen von Absorptionsbanden nicht unbedingt auf das Fehlen einer Baugruppe zurückzuführen sein muß, sondern an einer IR-Inaktivität durch Symmetriebeziehungen liegen kann, muß beachtet werden. Die erwähnten Unsicherheiten bei der Zuordnung wurden jedoch in Kauf genommen, da eine quantitative rechnerische Bandenzuordnung bei den kompliziert aufgebauten Silikaten sehr schwierig ist. Ganz unmöglich ist die rechnerische Auswertung, wenn - wie im vorliegenden Fall - die kristallographischen Daten der Verbindungen nicht bekannt sind.

4.6.2 Zur Koordinationszahl des Aluminiums bzw. Galliums

Wie bekannt ist, kann das Aluminium in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination auftreten. Das Gallium, das in einer Verbindung für Aluminium eingesetzt wurde, ist wegen seines etwas größeren Ionenradius vorwiegend oktaedrisch koordiniert. Die Koordinationszahl von Me (Me = Al, Ga) müßte sich aus den Lagen der Me-O-Banden ergeben, denn je kleiner die Koordinationszahl desto kleiner der Bindungsabstand und umso größer die Kraftkonstante und dementsprechend umso höher die Schwingungsfrequenz. Daraus folgt, daß die Bandenlagen bei tetraedrischer Anordnung bei größeren Wellenzahlen zu finden sein werden, als bei oktaedrischer Anordnung. Man muß sich jedoch bewußt bleiben, daß eigentlich eine Verbindung $A_xB_yO_z$ nicht in die Schwingungsanteile AO_p und BO_r zerlegt werden kann, weil jedes Sauerstoffatom grundsätzlich an A- und B-Atome gebunden ist (TARTE 1965), entsprechend einer Anordnung A-O-B. So ist beispielsweise beim Almandin jedes Sauerstoffatom an ein Al-, ein Si- und zwei Fe-Atome gebunden (BRAGG, CLARINGBULL 1965). Wenn die Schwingungen der AO_p- und BO_r-Gruppen sich gegenseitig nur wenig beeinflussen, was bei einer großen Anzahl von Orthosilikaten der Fall ist (TARTE 1967), ist diese Aufteilung jedoch näherungsweise gestattet.

Wie TARTE (1965) an zahlreichen Beispielen bewiesen hat, sind die Schwingungsfrequenzen außer von der Koordinationszahl auch von der chemischen Natur und der Wertigkeit des Kations A

und dem Kondensationszustand der Koordinationsgruppen abhängig. Dabei können "isolierte" Koordinationsgruppen wegen der tatsächlich vorhandenen Kopplung nur näherungsweise als isoliert betrachtet werden.

Bezüglich der chemischen Natur und der Wertigkeit der eingebauten Al-/Ga-Atome besteht eine große Ähnlichkeit infolge ihrer direkten Nachbarschaft in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems. Beide treten in den Bleisilikaten dreiwertig auf. Die Ionenradien nach Goldschmidt betragen, wie bereits erwähnt, für Al^{3+} = 0,57 Å und für Ga^{3+} = 0,62 Å.

Der Kondensationszustand der Koordinationsgruppen läßt sich nach TARTE (1965) an der Lage der Schwingungsfrequenzen der Koordinationsgruppen deutlich zeigen. So wird z.B. die stärkste Bande der Orthosilikate, die asymmetrische Valenzschwingung (F_2), immer im Bereich von 900 - 950 cm^{-1} beobachtet, während sie bei den Polysilikaten bei 1100 cm^{-1} und höher liegt. Charakteristische Frequenzen einiger Koordinationsgruppen - wie sie von TARTE angegeben wurden - stehen in Tabelle 20. Aus den Werten der Tabelle ist zu ersehen, daß es zwischen den charakteristischen Absorptionsgebieten der isolierten Tetraeder und der kondensierten Oktaeder von Aluminium und Gallium Überlappungen gibt. Die Frequenz der Deformationsschwingungen liegt sehr viel tiefer, und die Intensitäten im IR-Spektrum sind generell geringer als die der Valenzschwingungen.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Bleisilikaten beträgt der Al_2O_3-Gehalt etwa 10 Mol%. Bei einem solch geringen Gehalt kann angenommen werden, daß es sich nur um isolierte AlO_x Koordinationspolyeder handelt, wobei isoliert bedeutet, daß die Koordinationspolyeder untereinander nicht über Sauerstoff verbunden sind. Die charakteristischen Absorptionsbanden sollten nach TARTE (1965) (Tabelle 20) für die tetraedrische Koordination zwischen 650 und 800 cm^{-1} und für die oktaedrische Koordination zwischen 400 und 530 cm^{-1} liegen. Die IR-spektroskopische Bestimmung sechsfach koordinierten Aluminiums macht jedoch Schwierigkeiten, weil sich gerade die dafür charakteristische Bande mit der starken SiO_4-Deformationsschwingung (F_2) bei etwa 460 cm^{-1} überlagert. Nach MATOSSI (1937) treten im Falle tetraedrischer Koordination für das AlO_4-Tetraeder, bei dem Aluminium als isomorpher Ersatz für Silizium eintritt, keine neuen Absorptionsmaxima auf. Für die AlO_6-Oktaeder typisch hält MATOSSI (1937) eine Bande im Bereich von 555 und 714 cm^{-1}. LYON und TUDDENHAM (1960) beobachteten, daß die Form der Absorptionsbande zwischen 1100 und 1000 cm^{-1} ein Maß für die Menge des Aluminiums ist, das für Silizium in tetraedrischer Koordination substituiert wurde. Dabei ändert sich jedoch die Lage des Absorptionsmaximums, wie schon von MATOSSI (1937) erwähnt, nicht. Die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Masse des Zentralatoms wird hauptsächlich bei oktaedrischer Koordination deutlich. Offensichtlich ist in diesem Fall die Kraftkonstante viel geringer als bei tetraedrischer Anordnung, so daß dieser Masseneffekt be-

merkbar wird. Die Lage der Absorptionsbanden werden mit steigender Masse zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Während SAKSENA (1961) noch der Meinung ist, daß zwischen oktaedrischer und tetraedrischer Koordination des Aluminiums nicht unterschieden werden kann, ordnen STUBICAN und ROY (1961) bei ihrer Untersuchung verschiedenartigster Schichtsilikate den unterschiedlichen Anordnungen definierte Schwingungsfrequenzen zu: und zwar für Si-O-Al$^{[4]}$ eine typische Bande bei 880 cm^{-1} und für Si-O-Al$^{[6]}$ eine solche bei 550 cm^{-1}. Sie belegen ihre Ergebnisse damit, daß sie ein Anwachsen der relativen Intensitäten der jeweiligen Bande mit steigendem Al-Gehalt der entsprechenden Koordinationszahl beobachten.

In den hier vorgenommenen Untersuchungen wird eine schwache Bande zwischen 580 - 560 cm^{-1} beobachtet. Diese könnte der erwähnten Bande bei 550 cm^{-1} entsprechen und somit einer Si-O-Al$^{[6]}$ Koordination zuzuschreiben sein. Die Bande zwischen 870 - 890 cm^{-1} kann offenbar nicht einer Al-O-Schwingung zugeordnet werden, da sie auch beim Pb_2SiO_4 beobachtet wird. Somit ist ein deutlicher Hinweis auf die oktaedrische Koordination des Aluminiums in den untersuchten Bleisilikaten gegeben.

TARTE (1967) gibt zwei repräsentative Schwingungsfrequenzen für isolierte AlO_6-Oktaeder an; diese liegen in dem Gebiet von 500 bis 460 cm^{-1} und bei 390 cm^{-1}. Diese letzte Frequenz läßt sich bei den eigenen Bleisilikaten vermutlich der Bande in dem Bereich zwischen 380 bis 410 cm^{-1} zuordnen.

Die Frequenz im Bereich von 530 bis 400 cm^{-1} müßte der Bande im Bereich von 580 bis 560 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Übereinstimmung dieses Bereiches mit den Angaben von TARTE ist schlechter als die mit den Ergebnissen von STUBICAN und ROY. BATSANOV und DERBENEVA (1969) geben für das AlO_6-Tetraeder im untersuchten Korund die Schwingungsfrequenzen von 590 cm^{-1} an. Auch MACKENZIE (1972), der Mullit infrarotspektroskopisch untersuchte, gibt für die Frequenzen der AlO_6-Oktaeder 597 cm^{-1} und 550 cm^{-1} an.

Nur TARTE unterscheidet zwischen isolierten und kondensierten Koordinationspolyedern. Für kondensierte AlO_6-Oktaeder gibt er entsprechend Tabelle 20 charakteristische Frequenzen zwischen 500 und 650 cm^{-1} an. Da die eigenen Werte damit viel besser übereinstimmen als mit den Werten für isolierte AlO_6-Oktaeder, müßte in Einschränkung zu den ersten Ausführungen über das Vorliegen von isolierten Baugruppen angenommen werden, daß es sich um kondensierte AlO_6-Oktaeder in den hier untersuchten Silikaten handelt. Nun folgern jedoch SCHAEFER, MATOSSI und WIRTZ (1934) aus IR-spektrometrischen Beobachtungen, daß der Inselcharakter der Inselsilikate dadurch aufgehoben werden kann, daß die SiO_4-Tetraeder über Sauerstoffbrücken mit AlO_6-Oktaedern verknüpft sind. Das erklärt sich aus der Ähnlichkeit der Al^{3+}- und Si^{4+}-Ionen, die sich bekanntlich leicht ersetzen können, da sich die Bindungsverhältnisse zum Sauerstoff entsprechen. SCHAEFER, MATOSSI und WIRTZ machten diese Beobachtungen am Andalusit und Cyanit ($Al_2[O/SiO_4]$).

Da das für die SiO_4-Tetraeder Gesagte auch umgekehrt für die AlO_6-Oktaeder gelten muß, kann der obige scheinbare Widerspruch entkräftet werden, weil angenommen werden muß, daß zwischen den AlO_6-Oktaedern und den SiO_4-Tetraedern Sauerstoffbrücken bestehen. Die beobachteten Schwingungen zwischen 650 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} können daher als Al-O-Si-Schwingungen gedeutet werden.

Eine tetraedrische Koordination des Aluminiums ist auch aus folgenden Gründen nicht anzunehmen. Es müßten dann die AlO_4-Tetraeder als isolierte Tetraeder angesehen werden, da hier das Al^{3+} das Si^{4+} diadoch ersetzt und die SiO_4-Tetraeder in Inselsilikaten keine Brückensauerstoffatome haben. Für isolierte AlO_4-Tetraeder gibt TARTE (1965) charakteristische Frequenzen zwischen 650 und 800 cm^{-1} an. In diesem Bereich aber lassen sich bei den Bleisilikaten keine Absorptionsbanden einer Al-O-Schwingung zuordnen, da das reine Bleiorthosilikat auch alle Banden in diesem Bereich zeigt. Auch Intensitätszunahmen oder Bandenverzerrungen, die auf Bandenüberlagerungen deuten, sind nicht zu beobachten.

Das IR-Spektrum der Granatminerale, hier am Beispiel des Almandins gezeigt, weist bis hinunter zu Wellenzahlen von etwa 300 cm^{-1} eine verhältnismäßig starke Ähnlichkeit mit den Spektren der hier untersuchten Bleisilikate auf (Abb. 38). TARTE (1965) schließt aus sehr ähnlichen IR-Spektren bei gleichem chemischen Verbindungstyp auf eine isotype Struktur. Sicher kann wegen des verschiedenen Chemismus der Bleisilikate

und der Granaten keine Isotypie zwischen den Verbindungen angenommen werden. Die Ähnlichkeit der Spektren liegt aber nicht allein daran, daß es sich in beiden Fällen um Inselsilikate handelt. Vergleiche mit anderen Inselsilikaten, wie z.B. mit Olivin, zeigen nicht diese große Ähnlichkeit in Lage und relativer Intensität der Absorptionsbanden. Die Ähnlichkeit der Spektren wird zurückgeführt auf die ähnlichen Koordinationsverhältnisse in den verglichenen Silikaten. Es handelt sich in allen Fällen um Inselsilikate. Das Aluminium besitzt eine oktaedrische Koordination, wobei alle Sauerstoffatome Brücken zu SiO_4-Tetraedern darstellen (vergleiche Seite 135). Analog zu den zweiwertigen Kationen in den Granaten müßte das Pb^{2+} von acht Sauerstoffatomen (vergleiche TARTE 1960) umgeben sein.

Die Erkenntnisse, die in Bezug auf die Koordinierung des Aluminiums gewonnen werden konnten, lassen sich auf das Gallium übertragen. Wie infolge der Massenzunahme und der geringeren Bindungsfestigkeit zwischen Gallium und Sauerstoff zu erwarten ist, werden die Ga-O-Schwingungen energetisch leichter anzuregen sein und deshalb die Schwingungsbanden bei kleineren Wellenzahlen zu finden sein, als bei den entsprechenden Al-O-Schwingungen. Dies zeigten auch STUBICAN und ROY (1961) und TARTE (1962 und 1965) in ihren Versuchsreihen. Die genannte Verschiebung wird deutlich an der Valenzschwingung (F_2), die beim Gallium bei 570 cm^{-1} und beim Aluminium bei 578 cm^{-1} liegt.

Die in Tabelle 21 aufgeführten Bandenlagen für Al/Ga-O-Si und deren Zuordnung erfolgte entsprechend der Zuordnung zu Si-O durch Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Zuordnungen und durch Vergleich der untersuchten Silikate untereinander. Die Bezugssilikate wurden so ausgesucht, daß möglichst eindeutige Aussagen getroffen werden können. So wurden alle die Banden (Al, Ga)-O-Si-Schwingungen zugeordnet, die in allen untersuchten Silikaten, die Aluminium oder Gallium enthalten, auftreten, nicht aber im reinen Bleiorthosilikat zu finden sind. Absorptionsbanden, die nur das Silikat zeigt, das Gallium enthält, wurden Ga-O-Si-Schwingungen zugeordnet; Banden, die nur bei den Silikaten zu finden sind, die Aluminium enthalten, werden den Al-O-Si-Schwingungen zugeordnet.

4.6.3 Über die Zuordnung der Pb^{2+}-O und Pb^{4+}-O-Banden

Leider gibt es in der Literatur kaum Angaben über Frequenzen der Schwingungen Pb-O. Lediglich WHITE und ROY (1964) untersuchten die gelbe und die rote PbO-Modifikation. Als charakteristische Frequenz für das gelbe PbO gaben sie 505 cm^{-1} und für das rote 465 cm^{-1} an.

Zur Darstellung der Bleisilikate wurde nur gelbes PbO verwendet. Von dieser Modifikation wurde ein IR-Spektrum auf-

genommen. Außerdem wurde ein Spektrum von Pb_3O_4 angefertigt. Der Versuch betreffend PbO_2 mißlang, da es wegen seiner schwarzen Färbung keine Absorptionsbanden gibt. Die Spektren sind in Tabelle 22 zusammengefaßt. Das Pb_3O_4-Spektrum wurde zum Vergleich herangezogen, da die Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} vierwertiges Blei enthalten, wie analytisch gezeigt wurde (vgl. 4.4.5 und 4.5.1). Die von WHITE und ROY angegebene charakteristische Frequenz für das gelbe PbO konnte anhand der eigenen Spektren nicht bestätigt werden.

Da die Änderung des Dipolmoments der Schwingungen Pb-O offensichtlich nicht sehr stark ist, geben die Verbindungen intensitätsschwache IR-Spektren hinsichtlich der Pb-O-Schwingungen. Dagegen zeigt das Raman-Spektrum sehr intensive Banden. Das bedeutet, daß die Änderung der Polarisierbarkeit in diesem Fall beträchtlich ist. Im Gegensatz dazu sind die Intensitäten der Ramanlinien des SiO_4-Tetraeders und des Al/GaO_6-Oktaeders so schwach, daß sie zur Auswertung nicht herangezogen werden konnten.

Die Raman-Spektren der Oxide PbO und Pb_3O_4 sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Beim Vergleich mit den IR-Spektren ist zu erkennen, daß zwischen IR-Banden und Raman-Linien ein Alternativverbot besteht (Abb. 39); das bedeutet, daß in beiden Strukturen ein Symmetriezentrum vorhanden sein muß. Von WYCKOFF (1964) wird die Raumgruppe von PbO mit V_h^{11} (Pbcm) und die von Pb_3O_4 mit D_{4h}^{13} (P4/mbc) angegeben, was diese Aussage bestätigt. Unter diesem Aspekt muß man annehmen, daß die Bande,

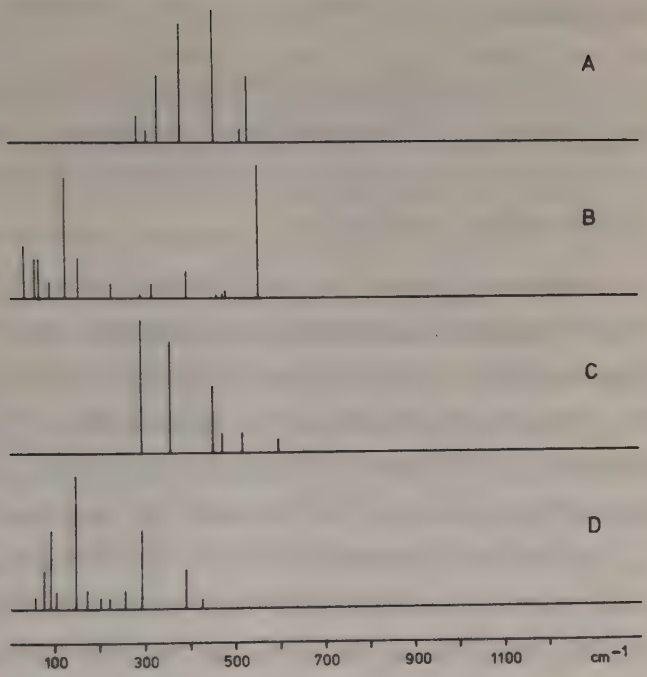

Abb. 39 Strichdiagramm der IR-Banden und Ramanlinien von PbO und Pb_3O_4

A = IR-Spektrum Pb_3O_4

B = Raman-Spektrum Pb_3O_4

C = IR-Spektrum PbO

D = Raman-Spektrum PbO

die bei 290 cm^{-1} sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum mit starker Intensität auftritt, mit dem zufälligen Zusammenfallen der symmetrischen und der asymmetrischen Valenzschwingung zu erklären ist.

Die Schwingungen, deren Wellenzahlen kleiner als 200 cm^{-1} sind, werden den Gitterschwingungen zugeordnet. Die Schwingungen sehr hoher Intensitäten in diesem Gebiet werden als Pb-Pb-Schwingungen interpretiert.

Von den Silikaten Pb_2SiO_4, $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, X_{Al} und X_{Ga} wurden ebenfalls Raman-Spektren angefertigt, die in Tabelle 24 zusammengefaßt sind. Beim Vergleich dieser Spektren untereinander fällt auf, daß die von den Verbindungen X_{Al}, X_{Ga} nahezu identisch sind, während die Spektren der anderen untersuchten Silikate untereinander oder zu denen der Verbindung X_{Al} und X_{Ga} kaum eine Ähnlichkeit aufweisen. Die IR-Spektren aller dieser Silikate zeigen dagegen eine große Ähnlichkeit untereinander. Daraus kann man schließen, daß die Struktur der Silikate sehr ähnlich ist, daß aber die Bindungsverhältnisse in Bezug auf die Bleiatome in den X_{Al}, X_{Ga}-Verbindungen gegenüber Pb_2SiO_4 und $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ unterschiedlich sind. Die den Pb-O-Schwingungen zugehörigen Ramanlinien von X_{Al} und X_{Ga} liegen deutlich bei höheren Wellenzahlen als die von Pb_2SiO_4 und $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Das läßt auf eine höhere Bindefestigkeit hinsichtlich des Bleis in den Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} schließen.

Beim Vergleich der Raman-Spektren mit den IR-Spektren der hier untersuchten Silikate muß für die Verbindungen Pb_2SiO_4 und $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ein Symmetriezentrum in der Struktur angenommen werden, da offensichtlich in beiden Fällen ein Alternativverbot besteht (Abb. 40). Das Symmetriezentrum bezieht sich auf die Struktur der Elementarzelle. Die Schwingungen des SiO_4-Tetraeders können daher in beiden Spektren erscheinen, da das Tetraeder kein Symmetriezentrum besitzt. Da es in kondensierten Systemen im strengen Sinne keine reinen Tetraederschwingungen geben kann, weil diese ja immer an andere Baugruppen gebunden sind, können auch Schwingungen wie Si-O-Pb oder Si-O-Al das Alternativverbot durchbrechen. So ist es zu erklären, daß in beiden Spektren von Pb_2SiO_4 eine Bande bei 435 cm^{-1} erscheint, die der Schwingung Pb-O-Si zugeordnet wurde. Auch von der Verbindung $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ erscheint eine Schwingung bei 488 cm^{-1} in beiden Spektren, die ebenfalls einer Pb-O-Si-Schwingung zugeordnet wurde. BILLHARDT (1969) hat durch röntgenographische Strukturuntersuchungen für das H-Pb_2SiO_4 die möglichen Raumgruppen $P2_1/a$, A2/a und Aa angegeben. Aufgrund der hier durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen kann wegen des in der Struktur vorhandenen Symmetriezentrums die Raumgruppe Aa ausgeschlossen werden. Die Strukturen der Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} besitzen offensichtlich kein Symmetriezentrum, da alle Banden des Raman-Spektrums auch im IR-Spektrum erscheinen, allerdings in unterschiedlichen Intensitäten.

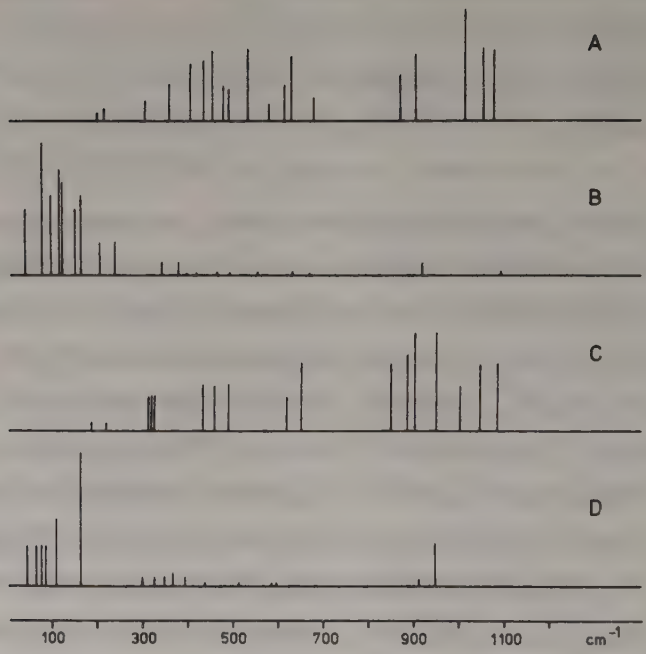

Abb. 40 Strichdiagramm der IR-Spektren und Ramanlinien von Pb_2SiO_4 und 412

A = IR-Spektrum 412
B = Raman-Spektrum 412
C = IR-Spektrum Pb_2SiO_4
D = Raman-Spektrum Pb_2SiO_4

Da es kaum Literatur über ramanspektroskopische Untersuchungen an Silikaten gibt, wurde versucht, Zuordnungen zu den Pb^{2+}-O, Pb^{4+}-O-Schwingungen durch Vergleichen der Raman-Spektren der untersuchten Silikate mit denen der Oxide PbO und Pb_3O_4 zu treffen. Wegen der sehr unterschiedlichen Struktur-, Koordinations- und Bindungsverhältnisse zwischen den Bleioxiden und den Bleisilikaten konnten durch Vergleichen dieser Spektren untereinander keine Analogieschlüsse gezogen werden. Die Zuordnungen wurden in erster Linie durch Vergleichen der IR-Spektren untereinander vorgenommen. Es wurden alle Banden, die in bleihaltigen Silikaten gefunden wurden, der Schwingung Pb^{2+}-O und alle Banden, die nur in Silikaten mit vierwertigem Blei auftauchten, der Schwingung Pb^{4+}-O zugeordnet (Tabelle 25). Über Schwierigkeiten und Unsicherheiten dieser Art der Zuordnung wurde auf Seite 129 ausführlich diskutiert. Mit diesen getroffenen Zuordnungen zu Pb^{2+}-O stimmen auch die Linienlagen der Raman-Spektren von X_{Al} und X_{Ga} überein. Die IR- und Raman-Spektren von Pb_2SiO_4 und $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ kann man wegen des bestehenden Alternativverbotes nicht miteinander vergleichen. Aufgrund der Raman-Spektren kann über die Zuordnung von Pb^{4+}-O-Schwingungen keine Aussage gemacht werden. Ein Grund dafür kann die sehr geringe Konzentration des vierwertigen Bleis in den Verbindungen X_{Al} und X_{Ga} sein.

5 VORSCHLÄGE ZUR STRUKTURFORMEL VON X_{Al}, X_{Ga} und 412

Zusammenfassend läßt sich aus den IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen auf einen inselsilikatartigen Charakter der Verbindungen X_{Al}, X_{Ga} und 412 schließen, in welchen Al und Ga in oktaedrischer Koordination auftreten. Aus Analogiegründen und durch spektroskopische Hinweise wird für Pb^{4+} die Koordinationszahl 6 und für Pb^{2+} die Koordinationszahl 8 angenommen. Wenn nun mit diesen strukturellen Hinweisen und den Analysendaten versucht wird, an Stelle der Oxidformeln entsprechende Strukturformeln aufzustellen, so geschieht das besonders für X_{Al} und X_{Ga} wegen der großen Formeleinheiten mit allem Vorbehalt und nur in der Absicht, die Tendenz anzuzeigen, wie diese komplexen und neuartigen Verbindungen in das System der Silikatstrukturen einzuordnen sind.

$$Pb_{51}^{2+}(Pb^{4+}, Al)_{19}\left[O_{33}/(SiO_4)_{24}\right] \qquad (X_{Al})$$

$$Pb_{51}^{2+}(Pb^{4+}, Ga)_{19}\left[O_{30}/(SiO_4)_{25}\right] \qquad (X_{Ga})$$

$$Pb_{48}\ Al_{24}\ \left[O_{36}/(SiO_4)_{24}\right] \qquad (412)$$

Aus den vorgeschlagenen Formeln ergibt sich eine gewisse Analogie der Verbindungen, die auch durch die Ähnlichkeit der Röntgendiagramme und der IR- und Raman-Spektren gerechtfertigt erscheint.

6 ZUSAMMENFASSUNG

6.1 UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM PbO - SiO_2

Das Ausgangssystem PbO-SiO_2 wurde wegen der widersprüchlichen Angaben in der Literatur im Bereich von 100 bis 50 Mol% PbO untersucht. Es gelang, folgende Verbindungen darzustellen:

$PbSiO_3$
$Pb_3Si_2O_7$
Pb_2SiO_4
Pb_4SiO_6

Sowohl $PbSiO_3$ als auch $Pb_3Si_2O_7$ zeigten keine Phasenumwandlungen. Der Schmelzpunkt von $PbSiO_3$ liegt bei 759° C; $Pb_3Si_2O_7$ schmilzt inkongruent bei 725° C.

Von Pb_2SiO_4 konnten röntgenographisch drei Modifikationen bestätigt werden. Die Umwandlungstemperatur zwischen Tief- und Mitteltemperaturmodifikation liegt bei 536° C, die zwischen Mittel- und Hochtemperaturmodifikation konnte nicht ermittelt werden. Der Schmelzpunkt des Bleiorthosilikates liegt bei 745° C.

Die Verbindung Pb_4SiO_6 ist dimorph; ihr Umwandlungspunkt liegt bei 453° C und die Schmelzung erfolgt inkongruent bei 723° C.

Die in der Literatur erwähnte Verbindung Pb_3SiO_5 konnte nicht synthetisiert werden. Sie erwies sich in jedem Falle als Gemisch aus Pb_2SiO_4 und Pb_4SiO_6.

Verdampfungsverluste an PbO aus Bleisilikatschmelzen der Zusammensetzung $2PbO \cdot SiO_2$ waren gering. Erst bei 1000°C und bei Reaktionszeiten von etwa zwei Stunden wurden 1 ‰ Masseverlust festgestellt.

6.2 UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM $PbO-Al_2O_3/Ga_2O_3-SiO_2$

Die Untersuchungen beschränkten sich vorwiegend auf die Verbindungsbildungen in den Systemen $PbSiO_3-Al_2O_3$, $Pb_3Si_2O_7-Al_2O_3$ und $Pb_2SiO_4-Al_2O_3$ in den Grenzen von 100 bis 50 Mol% Bleisilikat. In den Systemen $PbSiO_3-Al_2O_3$ und $Pb_3Si_2O_7-Al_2O_3$ konnte nur die ternäre Verbindung $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ gefunden werden. Vom System $Pb_2SiO_4-Al_2O_3$ wurde ein Phasendiagramm aufgestellt. Es traten die folgenden vier ternären Verbindungen auf:

$51PbO \cdot 3PbO_2 \cdot 8Al_2O_3 \cdot 24\ SiO_2$	(X_{Al})
$4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	(412)
$4PbO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO$	(Y_{Al})
$5PbO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	(Z_{Al})

Die Verbindung X_{Al} ist intensiv rotbraun gefärbt, was bei Bleisilikaten ungewöhnlich ist, und sie zeigt eine hexagonale Morphologie. In dieser Verbindung konnte hier erstmals Blei in einem Silikat in zwei Oxydationsstufen nachgewiesen werden. Die partielle Oxydation des Bleis vom zwei- zum vierwertigen Zustand erfolgt entgegen der Erfahrung oberhalb 700° C und bereits in der Laboratmosphäre. Die Verbindung zerfällt bei 764° C, wobei das vierwertige Blei zum zweiwertigen reduziert und Sauerstoff abgegeben wird.

Die Verbindung 412 entsteht beim Zerfall der Verbindung X_{Al} und ist bereits aus Literaturangaben bekannt.

Die Verbindung Y_{Al} wurde bisher nicht beschrieben. Sie entsteht beim Zerfall von 412 und schmilzt bei 1019° C.

Neben der Verbindung Y_{Al} entstand - nur durch Mikrosondenanalyse nachweisbar - eine Phase der Zusammensetzung Z_{Al}, die thermisch und röntgenographisch bisher nicht faßbar war.

Aus kristallchemischen Überlegungen wurde Al_2O_3 durch folgende Oxide ersetzt: B_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3. Ein der Verbindung X_{Al} entsprechendes Silikat wurde nur mit Ga_2O_3 erhalten. Es entstanden im System Pb_2SiO_4-Ga_2O_3 zwei ternäre Verbindungen:

$$51PbO \cdot 1{,}5PbO_2 \cdot 8{,}75Ga_2O_3 \cdot 25SiO_2 \qquad (X_{Ga})$$

$$5PbO \cdot 8Ga_2O_3 \cdot 2SiO_2 \qquad (Z_{Ga})$$

Die Verbindung X_{Ga} entspricht in Morphologie, Farbe und Reaktionsverhalten der Verbindung X_{Al}. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 690° C.

Aus Gläsern mit mehr als 30 Mol% Ga_2O_3 dieses Systemes kristallisiert oberhalb 700° C die Phase Z_{Ga}, die fast analog der Phase Z_{Al} zusammengesetzt ist.

Umfangreiche IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen X_{Al}, X_{Ga} und 412 weisen auf eine inselartige Verteilung der SiO_4-Tetraeder und auf eine oktaedrische Koordination des Al bzw. Ga hin. Aus diesen Hinweisen und den Analysendaten werden folgende Strukturformeln vorgeschlagen:

$$Pb_{51}^{2+}(Pb^{4+}, Al)_{19}\left[O_{33}/(SiO_4)_{24}\right] \qquad (X_{Al})$$

$$Pb_{51}^{2+}(Pb^{4+}, Ga)_{19}\left[O_{30}/(SiO_4)_{25}\right] \qquad (X_{Ga})$$

$$Pb_{48}\quad Al_{24}\quad \left[O_{36}/(SiO_4)_{24}\right] \qquad (412)$$

Herrn Prof. Dr. A. Willgallis danke ich für die Stellung des Themas der vorliegenden Arbeit und besonders für seine mannigfaltigen Anregungen und Ratschläge sowie für zahlreiche Diskussionen.

Frau Prof. Dr. I. Pernoll sei an dieser Stelle für die Unterstützung und die Betreuung bei den IR- und Ramanspektroskopischen Untersuchungen besonders gedankt.

Herrn Dr. H.J. Heyer gilt mein Dank für die Durchführung der Mikrosondenanalysen und der Messungen an den Hochvakuumapparaturen.

7 TABELLEN

Tabelle 1 : Meßbedingungen am Röntgenfluoreszenz-spektrometer PW 1212

Element	Analysen-linie	Analysator-kristall	Kolli-mator	Zähler	Ausgangsbedingungen [kV]	[mA]	Röhre
Pb	PbM_2	PE	grob	Durch-fluß	50	8	Cr
Si	SiK_2	PE	grob	Durch-	50	32	Cr

Tabelle 2 : Analysenergebnisse der Bleisilikate durch Röntgenfluoreszenzanalyse

Mol Verh. $PbO:SiO_2$	theor. Wert [Gew%] PbO	SiO_2	gemessener Wert [Gew%] PbO	SiO_2
4 : 1	93,7	6,3	93,4	6,4
3 : 1	91,8	8,2	92,1	8,1
2 : 1	88,1	11,9	88,2	12,2
3 : 2	84,8	15,2	84,6	15,1
1 : 1	78,8	21,2	78,2	21,0

Tabelle 3 : Zusammenfassung der thermischen Effekte der Bleisilikate mit der Differential-thermoanalyse

Zusammensetzung PbO : SiO_2	thermische Effekte exotherm [°C]	endotherm [°C]
1 : 1	553 609	759
3 : 2	485 530	705 725
2 : 1	411 437 536	745
4 : 1	453	710 723

Tabelle 4 : d-Werte und relative Intensitäten I/I_o von $PbSiO_3$

d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o
6,40	10	2,868	30	1,933	10
5,77	40	2,801	30	1,895	5
5,68	40	2,776	90	1,871	5
5,13	5	2,733	35	1,841	10
4,38	5	2,712	30	1,794	10
4,13	5	2,656	30	1,782	10
4,06	10	2,582	30	1,756	10
3,70	5	2,521	30	1,742	10
3,54	90	2,453	10	1,686	30
3,52	100	2,394	5	1,677	10
3,35	50	2,370	5	1,642	10
3,32	80	2,334	10	1,615	5
3,28	50	2,292	70	1,606	5
3,23	100	2,202	10	1,571	5
3,13	10	2,169	5	1,564	5
3,08	10	2,130	35	1,550	10
3,03	60	2,081	5	1,536	10
3,00	60	2,021	30	1,513	5
2,968	80	1,997	5		
2,899	30	1,953	5		

Tabelle 5 : d-Werte und relative Intensitäten I/I_o von Pb_3SiO_7 bei 500° C und 700° C getempert

500° C		700° C					
d Å	I/I_o	d Å	I/I_o		d Å	I/I_o	
4,92	15	9,58	20	O	2,019	5	M
4,36	10	6,01	15	M	1,999	5	O,M
4,26	25	5,78	10	M	1,929	5	M
3,73	20	5,65	10	M	1,900	10	O
3,53	5	4,06	5	M	1,793	10	O,M
3,33	5	3,71	10	O,M	1,753	10	M
3,27	25	3,54	20	M	1,685	5	M
3,23	40	3,32	20	M	1,635	5	M
3,05	30	3,20	100	O,M	1,611	10	M
2,882	100	3,12	60	O,M	1,556	10	M
2,852	95	3,01	30	O,M			
2,813	40	2,976	30	M			
2,139	5	2,904	5	M			
1,974	25	2,859	5	M			
1,923	10	2,781	25	M			
1,870	30	2,759	20	O			
1,834	30	2,707	10	M			
1,814	10	2,656	10	M			
1,778	10	2,577	25	O,M			
1,654	5	2,516	5	M			
1,633	5	2,377	10	O			
1,610	5	2,336	5	M			
1,591	5	2,290	10	M			
1,507	5	2,218	10	O			
1,488	5	2,133	10	M			
1,424	5	2,048	5	O			

O = Pb_2SiO_4

M = $PbSiO_3$

Tabelle 6 : d-Werte und relative Intensitäten I/I_o von Pb_2SiO_4 bei 500° C und 700° C getempert

gepulvertes Glas				kompaktes Glas	
700° C		500° C		500° C	
d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o
9,52	20	6,29	3	9,55	30
6,00	25	6,05	5	6,00	30
4,75	2	5,87	5	3,70	20
3,90	2	5,30	8	3,54	10
3,70	2	4,94	5	3,48	10
3,47	5	3,89	10	3,19	100
3,19	100	3,71	4	3,11	40
3,12	10	3,42	30	3,000	35
3,02	50	3,30	10	2,944	10
2,879	2	3,19	70	2,766	30
2,756	35	3,14	20	2,570	30
2,743	35	3,00	100	2,419	10
2,645	2	2,932	20	2,400	10
2,574	5	2,895	3	2,370	20
2,522	2	2,859	10	2,219	20
2,395	10	2,774	5	2,134	10
2,377	5	2,657	5	2,017	10
2,218	5	2,593	10	2,001	10
2,140	3	2,407	5	1,925	10
2,002	10	2,148	10	1,886	20
1,966	3	2,062	15	1,857	10
1,901	3	2,022	20	1,788	20
1,791	8	2,003	15	1,752	10
1,747	10	1,841	20	1,640	10
1,708	2	1,824	5	1,599	30
1,598	13	1,791	20		
1,507	10				
1,459	5				
1,442	5				

Tabelle 7 : d-Werte und relative Intensitäten I/I_o von zwei Pb_4SiO_6-Phasen
A = aus der Schmelze abgeschreckt
B = bei 700° C getempert

A		B			
d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o
5,86	8	7,21	8	1,720	10
5,41	3	5,84	6	1,652	6
5,02	3	4,61	1	1,615	6
3,92	1	3,76	2	1,573	11
3,68	8	3,64	3	1,557	5
3,35	5	3,46	5		
3.30	1	3,22	9		
3,23	1	3,11	100		
3,10	48	3,06	6		
3,07	6	3,01	60		
3,03	33	2,932	70		
2,936	100	2,815	4		
2,832	20	2,715	40		
2,715	8	2,653	35		
2,680	3	2,532	8		
2,648	1	2,505	2		
2,505	10	2,479	12		
2,120	3	2,399	2		
2,006	3	2,296	5		
1,957	10	2,252	3		
1,678	8	1,957	10		
1,662	3	1,892	25		
1,611	3	1,846	25		
1,471	5	1,824	30		

Tabelle 8 : d-Werte und relative Intensitäten I/I_o des verwendeten Al_2O_3

d [Å]	I/I_o	Modifikation	d [Å]	I/I_o	Modifikation
3,477	65	α	1,905	10	θ
3,046	6		1,870	10	
2,855	5	θ	1,796	5	θ
2,798	19		1,738	45	α
2,723	33	θ	1,630	7	θ
2,547	100	α	1,599	77	α
2,443	19	θ	1,543	5	α
2,378	34	α	1,509	5	α
2,313	13	θ	1,487	5	θ
2,262	5	θ	1,452	10	θ
2,164	3	α	1,403	40	α
2,116	23	θ	1,389	40	θ
2,083	97	α	1,372	35	α
2,021	20	θ			

Tabelle 9 : Ergebnisse der Quenchingversuche im System Pb_2SiO_4 - Al_2O_3

Mol% Pb_2SiO_4	T [°C]	röntgenogr. gefundene Phasen	Mol% Pb_2SiO_4	T [° C]	röntgenogr. gefundene Phasen
96	600	O, X_{Al}	66,6	600	412, X_{Al}
	710	O, L		740	412, X_{Al}
	780	L			
90	600	O, X_{Al}	64	600	412
	702	O, X_{Al}		740	412
	710	L		800	412
				880	L, Y_{Al}
86	600	O, X_{Al}	60	740	412
	707	X_{Al}, L		820	412
	760	L		880	L, Y_{Al}
80	600	O, X_{Al}	55	740	412
	710	X_{Al}, L		800	412
	760	L		880	L, Y_{Al}
75	600	412, X_{Al}	5o	740	412
	707	412, X_{Al}		820	412
	740	412		880	L, Y_{Al}
	800	412			
70	600	X_{Al}, 412	45	740	412
	740	X_{Al}, 412		820	412
	780	412, L		880	L, Y_{Al}
	840	412			

O = Pb_2SiO_4
L = Schmelze

Tabelle 10 : d-Werte und relative Intensitäten I/I_o von $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o
8,20	100	2,067	15
6,59	10	2,002	3
5,82	5	1,950	35
4,37	5	1,871	3
4,13	8	1,794	5
3,67	3	1,761	10
3,50	50	1,704	15
3,30	15	1,679	5
3,00	3	1,654	5
2,756	100	1,622	3
2,718	20	1,560	3
2,677	10	1,504	5
2,614	20	1,482	5
2,295	15	1,380	10
2,247	3		

Tabelle 11 : d-Werte und relative Intensitäten I/I_o von $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (=412), X_{Al} und $4PbO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (=423)

412		X_{Al}			423	
d [Å]	I/I_o	d [Å]	(hkl)	I/I_o	d [Å]	I/I_o
7,56	32	9,62		28	7,78	30
5,94	6	8,56	(100)	14	6,57	16
4,38	13	4,91	(110)	10	6,48	18
3,98	19	4,70		6	5,63	16
3,79	31	4,30	(200)	8	5,41	7
3,23	57	3,23	(120)	100	5,13	6
3,20	1oo	3,18	(025)	35	4,36	20
2,950	21	3,08	(116)	38	4,18	11
2,867	22	3,00	(123)	28	4,06	7
2,749	77	2,841	(124)	16	3,90	11
2,529	4	2,724	(033)	15	3,75	9
2,464	21	2,564	(034)	11	3,41	71
2,330	17	2,490	(126)	8	3,29	100
2,234	9	2,457	(221)	8	3,25	38
2,192	14	2,425	(222)	7	3,08	10
2,138	3	2,363	(223)	11	2,883	13
2,106	36	2,293	(224)	7	2,843	26
1,996	11	2,156	(040)	10	2,816	27
1,987	14	1,884	(046)	19	2,748	13
1,930	9	1,731	(145)	18	2,671	22
1,923	59	1,683	(053)	8	2,623	42
1,917	45	1,642	(332)	10	2,601	58
1,817	5	1,619	(241)	10	2,318	45
1,810	8	1,577	(056)	9	2,258	6
1,806	5				2,207	21
1,761	32				2,192	24
1,744	18				2,171	22
1,721	19				2,143	7

Fortsetzung zur Tabelle 11

412		423			
d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o
1,673	6	2,122	8	1,761	8
1,658	17	2,089	11	1,731	17
1,639	11	2,031	43	1,717	11
1,634	20	1,958	12	1,704	16
1,602	22	1,911	17	1,631	13
1,563	5	1,878	16	1,603	12
1,473	5	1,840	5	1,595	18
1,463	8	1,802	18	1,582	11
1,446	16				
1,374	5				
1,365	5				
1,352	7				
1,330	14				

Tabelle 12 : Analysenergebnisse für X_{Al} mit der Mikrosonde

Probe	PbO [Gew%]	Al_2O_3 [Gew%]	SiO_2 [Gew%]
X_{Al} (B 7/3) Stelle 1	84,27	5,67	10,06
X_{Al} (B 7/3) Stelle 1	84,31	5,62	10,07
X_{Al} (B 7/3) Stelle 1	84,56	5,64	9,80
X_{Al} (B 7/3) Stelle 2	84,09	5,86	10,04
Mittelwert	84,31	5,70	9,99
theor. Wert für 6,75:1:3	84,23	5,70	10,07

Tabelle 13 : Analysenergebnis für X_{Al} mit der Atomabsorptionsspektralanalyse

PbO [Gew%]	Al_2O_3 [Gew%]	SiO_2 [Gew%]
83,0	5,8	(11,2)

Tabelle 14 : Analysenergebnisse für 616, 423, Y_{Al} und Z_{Al} mit der Mikrosonde

Probe	PbO [Gew%]	Al_2O_3 [Gew%]	SiO_2 [Gew%]
616 gemessen	74,80	5,95	19,24
616 theor.	74,63	5,66	20,01
423 gemessen	69,18	15,84	14,98
423 theor.	69,9	16,0	14,1
Y_{Al}	68,27	15,92	15,81
Z_{Al} gemessen	52,95	41,64	5,40
Z_{Al} theor. für $5PbO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	51,81	42,60	5,58

Tabelle 15 : Zusammenfassung der Ergebnisse der volumetrischen O_2-Bestimmung

Probe	Einwaage [mg]	p 400°C [Torr]	p_{max} [Torr]	cm^3 O_2	Gew% O_2	Gew% Pb^{4+}
X_{Al}	1700,5	0,44	86,5	3,85	0,3	4,2
X_{Al}	1700	3,6	99	4,15	0,4	4,5
X_{Al}	1700,8	10,2	96,5	3,85	0,3	4,2
X_{Al}	1692,2	2,13	88,5	3,85	0,3	4,2
X_{Al}	850,6	0,34	35,1	1,94	0,3	4,2
X_{Al}	853	2,1	43	2,20	0,4	4,8
X_{Al}	500,5	0,36	18,75	1,18	0,3	4,4
X_{Al}-Glas	1707,6	0,56	0,59			——
						$\bar{\Sigma}$: 4,36

Tabelle 16 : Analysenergebnisse von Verbindungen aus dem System Pb_2SiO_4 - Ga_2O_3 mit der Mikrosonde

Probe	PbO [Gew%]	Ga_2O_3 [Gew%]	SiO_2 [Gew%]
X_{Ga} gemessen	78,81	10,89	10,30
	79,18	10,82	10,00
Mittelwert	79,00	10,86	10,15
X_{Ga} theor. für $6PbO \cdot Ga_2O_3 \cdot 3SiO_2$	78,46	10,98	10,56
Z_{Ga} gemessen	42,17	53,58	4,25
Z_{Ga} theor. für $5PbO \cdot 8Ga_2O_3 \cdot 2SiO_2$	40,79	54,81	4,39

Tabelle 17 : d-Werte und relative Intensitäten I/I_o von X_{Ga} und Z_{Ga}

X_{Ga}		Z_{Ga}	
d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o
9,57	12	5,10	86
8,61	7	3,96	20
7,94	10	3,46	11
4,80	7	3,13	81
3,29	15	3,06	29
3,19	100	2,868	23
3,10	63	2,788	17
3,05	33	2,710	18
3,00	65	2,559	100
2,796	33	2,416	13
2,766	33	2,150	8
2,725	21	2,083	8
2,613	7	2,061	7
2,580	26	1,966	12
2,487	10	1,928	12
2,470	9	1,888	15
2,409	10	1,850	10
2,377	11	1,758	7
2,2oo	7	1,658	15
1,914	26	1,570	7
1,879	11	1,502	7
1,758	11		
1,731	22		
1,624	15		
1,585	17		
1,566	10		
1,541	11		

Tabelle 18 : Vergleich der Absorptionsbanden aller IR-spektroskopisch untersuchten Bleisilikate und Almandin

X_{Al} ung.	X_{Al} gem.	X_{Ga} ung.	X_{Ga} gem.	412	Pb_2SiO_4	Almandin	Zuordnung
cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	
149 ss	151 ss	150 ss	149 ss				
						158 ss	Me-O-Transl. schwingungen
169 ss	167 s						
		186 s	187 ss		186 s		
						203 ss	δ Al/Ga-O-Si
202 ss	202 ss	202 s	202 ss	201 ss		208 ss	
213 s	217 s	213 sch	214 s	215 s	217 ss		δ O-Pb^{2+}-O
		229 s	228 ss			236 ss	δ Ga/Fe-O-Si
267 s	268 s	265 s	269 s				δ Pb^{4+}-O-Al/Ga
		296 sch	298 s				δ Ga-O-Si
314 sch	311 sch	304 sch	302 sch	305 s	313 m	306 s	δ O-Si-O
320 m	321 m	319 s	322 ss		318 m	317 s	

Fortsetzung zu Tabelle 18

X_{Al} ung.	X_{Al} gem.	X_{Ga} ung.	X_{Ga} gem.	412	Pb_2SiO_4	Almandin	Zuordnung
cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	
333 sch	333 sch				326 m	327 s	δ O-Si-O
				359 sch			δ Al/Ga-O-Si
385 st	383 st	387 sch	387 sch	406 sch		383 m	
430 sch	430 sch	435 st	440 sch	434 sch	432 m		ν Pb^{2+}-O-Si
457 st	456 st	454 st	458 st	455 st	458 m	454 st	δ O-Si-O
479 st	478 st			478 m		479 st	δ Al-O-Si
488 st	490 st	487 st	488 sch	491 m	490 m		ν Pb^{2+}-O
525 sch	530 sch			532 st		523 sch	ν Al-O-Si
548 sch	540 sch	560 sch	563 s				ν Pb^{4+}-O
578 st	578 st	570 sch	579 m	578 sch		571 st	ν Al/Ga-O-Si
616 ss	635 m	607 m	609 m	616	619 sch		ν Pb^{2+}-O-Al/Ga/Si
		638 m	638 m	628 m	651 m	633 m	δ O-Si-O

674 m	674 m			677 m			O-Si-O
722 st	721 st	720 s	720 s	+	+	725 m	x
					848 st		
880 sst	880 sst	877 sch	889 sch	870 m	886 sch	872 sst	
910 sch	908 sch			905 sst	899 sst	896 sst	
962 sst	965 sst	920 sst	924 sst		949 sst	964 sst	ν Si-O
1006 sch	1015 sch	1020 m		1015 sst	1002 m	1000 sch	
1040 sch		1033 m	1035 m	1055 st	1044 st	1050 sch	
1067 sch	1068 sch	1091 s	1090 sch	1076 sch	1086 st		

x durch Nujol verursacht

\+ wurde nicht in Nujol eingebettet, sondern in CsBr gepreßt

ung. = ungemahlen ss = sehr schwach sch = Schulter

gem. = gemahlen st = stark m = mittel

s = schwach sst = sehr stark δ = Deformationsschwingung

ν = Valenzschwingung

Tabelle 19 : Absorptionsbanden, die den Si-O-Schwingungen zugeordnet wurden

Wellenzahlen der Absorptionsbanden cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
302 - 314	s	δ
317 - 333	s	δ
454 - 458	st	δ
609 - 674	m	ν
848	st	ν
870 - 889	st bis sst	ν
896 - 910	sst	ν
920 - 965	sst	ν
1000 - 1020	st	ν
1033 - 1050	m bis st	ν
1067 - 1100	m	ν

Tabelle 20 : Charakteristische Frequenzen der Valenzschwingung einiger Koordinationsgruppen nach TARTE (1965)

Kation X	XO_4 Tetraeder		XO_6 Oktaeder	
	kondensiert	isoliert	kondensiert	isoliert
	cm^{-1}		cm^{-1}	
Al	900 - 700	800 - 650	650 - 500	530 - 400
Ga	750 - 600	700 - 570	600 - 500	~450 - 400
Si	1100 u.mehr	950 - 900	-	-

Tabelle 21 : Absorptionsbanden, die den Schwingungen (Al, Ga)-O-Si zugeordnet wurden

Wellenzahlen der Absorptionsbanden cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
201 - 208	ss bis s	δ (Al,Ga)-O-Si
228	s	δ Ga-O-Si
298	s	δ Ga-O-Si
383 - 406	m bis st	δ (Al,Ga)-O-Si
478	m bis st	δ Al-O-Si
523 - 532	st	ν Al-O-Si
570 - 578	m bis st	ν (Al,Ga)-O-Si

Tabelle 22 : IR-Spektren von gelbem PbO und Pb_3O_4

PbO		Pb_3O_4	
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
290	sst	284	s
356	st	306	sch
450	m	330	m
470	sch	383	st
514	sch	455	sst
595	s	515	sch
		531	m

Tabelle 23 : Raman-Spektren von PbO und Pb_3O_4

PbO		Pb_3O_4	
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
54	s	32	st
74	st	55	m
90	sst	65	m
102	st	88	s
145	sst	123	sst
170	sch	153	m
200	sch	225	s
220	sch	292	ss
254	sch	315	s
291	sst	392	m
388	m	458	ss
425	s	472	ss
		481	s
		552	sst

Tabelle 24 : Raman-Spektren von Pb_2SiO_4, $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (=412), X_{Al} und X_{Ga}

Pb_2SiO_4		412		X_{Al}		X_{Ga}	
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
39	st	33	st				
59	st						
		69	sst	61	m	67	m
72	st			74	m	75	m
82	st	89	st	86	m	85	m
				94	m	94	m
104	sst	108	sst	108	m	110	m
		115	sch				
				130	m	134	m
		143	st	143	m	149	m
158	sst	157	sch				
		198	m				
		238	m				
296	s						
323	s						
345	s	338	s				
364	m	375	s				
391	s	393	ss				

Fortsetzung zu Tabelle 24

Pb_2SiO_4		412		X_{Al}		X_{Ga}	
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
435	ss	415	ss				
		458	ss				
				470	sch		
				485	m		
		487	ss	488	sst	488	sst
				497	sch	495	st
510	ss						
		550	ss				
583	ss						
592	ss						
		627	ss				
		666	ss				
909	s	915	s				
945	st						
				970	s	970	s
		1088	ss			1080	s

Tabelle 25 : Absorptionsbanden, die den Schwingungen Pb^{2+}-O und Pb^{4+}-O zugeordnet wurden, jeweils gekoppelt mit Si oder Al/Ga

Wellenzahlen der Absorptionsbanden cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
213 - 217	s	δ Pb^{2+}-O
265 - 269	s	δ Pb^{4+}-O
430 - 440	m bis st	ν Pb^{2+}-O
487 - 491	m bis st	ν Pb^{2+}-O
540 - 560	s	ν Pb^{4+}-O

8 LITERATURVERZEICHNIS

ANDERSEN, O.
The Volatilization of Lead Oxide from Lead Silicate Melts
Journ. Amer. Ceram. Soc., 2 (1919) S. 784 - 789

ARGYLE, J.F., HUMMEL, F.A.
Dilatometric and X-ray data for lead compounds
Journ. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960) S. 452 - 457

BARRALL, E.M., ROGERS, L.B.
Differential Thermal Analysis of Organic Compounds
Analytical Chemistry, 34 (1962) S. 1106 - 1111

BARSHAD, I.
Temperature and heat of reaction calibration of the differential thermal analysis apparatus
Amer. Mineralogist, 37 (1952) S. 667 - 694

BATSANOV, S.S., DERBENEVA, S.S.
Influence of valency and co-ordination of atoms on the position and shape of IR absorption bands of inorganic compounds
Zh. Strukt. Khim., 10 (1969) S. 602 - 608

BEREZKINA, L.G., CHIZHIKOV, D.M.
X-ray diffraction study of compounds in the $PbO-SiO_2$ system
Russ. Journ. Inorg. Chem., 7 (1962) S. 443 - 444

BESBORODOW, M.A., MELNIK, M.T.
Einige Eigenschaften der Gläser des Systems $PbO-Al_2O_3-SiO_2$
Doklady Nauk BSSR, 3 (1959) S. 338 - 340

BILLHARDT, H.W.
Synthesis of leadpyrosilicate and other barysilite-like compounds
Amer. Mineralogist, 54 (1969) S. 510 - 521

BILLHARDT, H.W.
Phasenuntersuchungen im System $PbO-PbSiO_3$
Glastechn. Berichte, 42 (1969) S. 498 - 504

BILLHARDT, H.W.
Untersuchungen im System $PbO-PbSiO_3-PbSO_4$
Dissertation 1968, Karlsruhe

BOERSMA, S.L.
A Theory of Differential Thermal Analysis and new Methods Measurement and Interpretation
Journ. Amer. Ceram. Soc., 38 (1955) S. 281 - 284

BORCHARDT, H.J.
Kinetic effects in determining heats of reaction by Differential Thermal Analysis
J. phys. Chem., 61 (1957) S. 827 - 828

BRAGG, L., CLARINGBULL, G.F.
Crystal Structures of Minerals
London G. Bell and Sons LTD (1965)

BUCHER, M.L., PEACOR, D.R.
The crystalstructure of alamosite, $PbSiO_3$
Zeitschr. f. Kristallographie, 126 (1968) S. 98 - 111

CALVERT, P.D., SHAW, R.R.
Liquidus behavior in the Silicarich region of the system $PbO-SiO_2$
Journ. Amer. Ceram. Soc., 53 (1970) S. 350 - 352

DEEG, E.
Grundlagen zur theoretischen Behandlung der Differentialthermoanalyse, Folgerungen für die Praxis
Berichte Dtsch. keram. Ges., 33 (1956) S. 321 - 329

DUTZ, H.
Handbuch der Infrarot-Spektroskopie
19. Verlag Chemie (1972)

FARMER, V.C.
The Chemistry of Cements
Academic Press (1964)

GAZZONI, G.
Al - Ga and Si - Ge diadochy in synthetic $BaAl_2Si_2O_8$ and $SrAl_2Si_2O_8$
Zeitschr. f. Kristallographie, 137 (1973) S. 24 - 34

GELLER, R.F., CRAEMER, A.S., BUNTING, E.N.
The system $PbO-SiO_2$
Journ. Res. nat. Bur. Stand., 12 (1934) S. 237 - 244

GELLER, R.F., BUNTING, E.N.
Report on the systems lead oxide-Alumina and lead oxide-alumina-silica
Journ. Res. nat. Bur. Stand., 31 (1943) S. 255 - 270

GIBBS, G.V., TURNER, I.L., BLOSS, F.D.
Structural and optical data on synthetic asbestiform materials: potassium-lead silicate and lead-aluminium silicate
U.S. Dep. Interior, Bur. Mines Rep. Invest., 5935 (1962) S. 1 - 11

GLASSER, F.P.
New data on barysilite
Amer. Mineralogist, 49 (1964) S. 1485 - 1488

HÄNSEL, S.
Bestimmung des Schmelzgleichgewichtes und der Reaktionskinetik im System Li_2O-SiO_2-LiF
Diplomarbeit 1969 an der FU Berlin (unveröffentlicht)

HEDVALL, J.A., ELDH, Å.
Die Reaktion des roten bzw. gelben Bleioxyds mit Kieseldioxyd
Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem., 226 (1936) S. 192 - 196

HEDVALL, J.A., JAGITSCH, R.
Hochtemperaturflüchtigkeit und Festdiffusion bei Pulverreaktionen
Zeitschr. anorg. Chem., 262 (1950) S. 49 - 53

HEIMANN, R., SIESMAYER, B.
Einige Erfahrungen mit dem Leitz-Mikroskopheiztisch
Leitz Mitt. f. Wiss. und Technik, 5 (1970) S. 110 - 116

HENNING, O.
Veränderungen der Infrarotabsorption beim Übergang in den glasigen Zustand
Silikattechnik, 19 (1968) S. 319 - 321

HILPERT, NACKEN
Über die Krystallisation von geschmolzenen Bleisilikaten
Ber. Deut. Chem. Ges., 43 (1910) S. 2565 - 73

HUBIN, R., TARTE, P.
Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates - IV. Structures scheelite et zircon
Spectrochimica Acta, 27 A (1971) S. 683 - 690

ITO, J.
Synthesis of some lead Calcium Zinc silicates
Amer. Mineralogist, 53 (1968) S. 231 - 241

ITO, J., FRONDEL, C.
Synthesis of lead silicates: larsenite, barysilite and related phases
Amer. Mineralogist, 52 (1967) S. 1077 - 1084

ITO, J., FRONDEL, C.
Synthetic Indium Silicate and Indium Hydrogarnet
Amer. Mineralogist, 53 (1968) S. 1663 - 1673

JAGITSCH, R.
Über die Anwendung der Hahnschen Emaniermethode zur Untersuchung von Reaktionen in festem Zustand
Zeitschr. f. phys. Chem., 33 (1936) S. 196 - 200

JAGITSCH, R., BENGTSON, B.
Arkiv Kemi Mineral. Geol., A 22 (1946) S. 1 - 18

KOHL, H.
Anwendung von Emails und Schmelzfarben in der Glasindustrie
Glastechn. Ber., 14 (1936) S. 129 - 137

KORDES, E.
Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern
Zeitschr. anorg. und allg. Chem., 241 (1939) S. 1 - 38

KORDES, E.
Untersuchungen an den Systemen B_2O_3-PbO, SiO_2-PbO, P_2O_5-PbO im glasigen und kristallinen Zustand
Fortschr. Mineralog., 23 (1939) S. 138 - 139

KROGH-MOE, J.
An X-ray investigation of lead silicate glass
Zeitschr. f. phys. Chem., 18 (1958) S. 223 - 229

KUHN, P., SCHIMMEL, G.
Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Glasfäden
Glastechn. Ber., 30 (1957) S. 463 - 470

LAJZEROWICZ, J.
Etude par diffraction des rayons X et absorption infrarouge de la Barysilite, $MnPb_8.3Si_2O_7$, et de composés isomorphes
Acta Cryst., 20 (1965) S. 357

LAUNER, J.Ph.
Regularities in the Infrared Absorption Spectra of Silicate Minerals
Amer. Min., 37 (1952) S. 764

LAVES, F., HAFNER, St.
Ordnung/Unordnung und Altrarotabsorption I.
(Al, Si)-Verteilung in Feldspäten
Z. Krist., 108 (1956) S. 52

LEVENTHAL, M., BRAY, P.J.
Nuclear magnetic resonance investigations of compounds and glasses in the systems $PbO-B_2O_3$ and $PbO-SiO_2$
Phys. and Chem. of Glasses, 6 (1956) S. 113 - 125

LINDNER, R., KARNIK, F., LÖWENHARD, P.
Selbstdiffusion in Bleisilikaten
Acta Chem. Skan., 5 (1951) S. 735 - 750

LINDNER, R.
Silikatbildung durch Reaktionen in festem Zustand
Zeitschr. f. physikal. Chem., 6 (1956) S. 129 - 142

LINDNER, R., HASSENTEUFEL, W., KOTERA, Y.
Diffusion radioaktiven Bleis in Bleimetasilikatglas
Zeitschr. Phys. Chem., 23 (1960) S. 408 - 414

LYON, R.J.P., TUDDENHAM, W.M.
Determination of Tedrahedral Aluminium in Mica by Infra-Red Absorption Analysis
Nature, 185 (1960) S. 374 - 375

MACKAY, A.L. et al.
The unit cell and space-group Alamosite ($PbSiO_3$)
Mineralog. Mag., 29 (1952) S. 933 - 935

MATOSSI, F.
Vibration Frequencies and Binding Forces in Some Silicate Groups
Journ. Chem. Phys., 17 (1949) S. 679 - 685

MATOSSI, F.
Ultrarotes Spektrum und Struktur von Silikaten und Gläsern
Z. f. techn. Physik, 18 (1937) S. 585 - 588

MCKENZIE, K.J.D.
Infrared frequency calculations for ideal mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
Journ. Amer. Ceram. Soc., 55 (1972 2) S. 68 - 71

MCMILLAN, P.W.
Glass - Ceramics
Academic Press 1964, London, New York

MCMURDIE, H.F. BUNTING, E.N.
X-ray studies of the compounds in the system $PbO-SiO_2$
Journ. Res. nat. Bur. Stand., 23 (1939) S. 543 - 547

MERKER, L., WONDRATSCHEK, H.
Einige Bemerkungen zum Bleiorthosilikat und -germanat und deren Glasigkeit
Glastechn. Berichte, 30 (1957) S. 471 - 475

MILKEY, R.G.
Infrared Spectra of some Tectosilicates
Amer. Min., 45 (1960) S. 990

MOENKE, H.
Spektralanalyse von Mineralien und Gesteinen
Leipzig 1962, Akadem. Verlagsgesellschaft
Geest und Portig KG

MYDLAR, M., NOWOTNY, H., SEIFERT, K.J.
Untersuchungen im Dreistoff $PbO-SiO_2-GeO_2$
Monatsh. f. Chemie, 100 (1969) S. 191 - 202

OMORI, K.
Analysis of the infrared absorption spectrum of
almandine-pyrope garnet from Nijosan,
Osaka Prefecture, Japan
Amer. Mineralog., 56 (1971) S. 826 - 840

OTT, W.R., MCLAREN, M.G.
Subsolidous studies in the system $PbO-SiO_2$
Journ. Amer. Ceram. Soc., 53 (1970) S. 374 - 375

PAETSCH, H.H., DIETZEL, A.
Untersuchungen über das System $PbO-SiO_2-P_2O_5$
Glastechn. Ber., 29 (1956) S. 345 - 356

PALACHE, C., MERVIN, H.E.
Amer. Journ. Sci., 27 (1909) S. 399

PATZAK, I., KONOPICKY, K.
Die direkte Bestimmung des Glasanteils in
Tonerdesilikaten
Ber. dt. keram. Ge., 43 (1966) S. 3652 - 3655

PEPPERHOFF, W.
Ultrarote Reflexionsspektren binärer Blei-
Silikat-Gläser
Z. f. Elektrochemie, 58 (1954) S. 520 - 522

PETZOLD, A.
Email
Berlin 1955, VEB Verlag Technik

RADAKRISHNAN, M.
Potential constants of some XY_4 type molecules and ions
Z. phys. Chemie, 41 (1964) S. 201 - 204

REY, T.
Ultrarotabsorption von $AlPO_4$ und SiO_2 in Abhängigkeit von Fehlordnung und Temperatur
Z. f. Kristallogr., 123 (1966) S. 263 - 314

SAKSENA, D.
Infra-red absorption studies of some silicate structures
Transaction of Faraday Soc., 57, Nr. 458 (1961)
S. 242 - 258

SCHAEFER, Cl., MATOSSI, F., WIRTZ, K.
Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten
Z. Phys., 89 (1934) S. 210 - 233

SCHAEFFER, H.A.
Mass Spectrometric Determination of Oxygen and Silicon Diffusion in Glasses
IX. Intern. Congress on Glass, France (1971) S. 133 - 142

SCHAEFFER, H.A., OEL, H.J.
Sauerstoff-18-Diffusion in Bleigläsern
Glastechn. Berichte, 42 (1969) S. 493 - 498

SCHNEIDER, G.
Mineralogische und geochemische Probleme der Röntgenfluoreszenzspektrometrie in ihrer Anwendung auf anatektische Gesteine
Dissertation 1969 FU Berlin

SCHOLZE, H.
Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften
Verl. Vieweg u. Sohn Braunschweig, 1965

SCHRADER
Das Schwingungsspektrum von Molekülkristallen-
Grundlagen und Aussagen
1968 Habilitationsschrift, Münster

SIDOROV, T.A.
Vibrational spectra of three component silicate glasses
and the role of chemical elements in glass structure
Zh. Prikl. Spektrosk., 7 (1967) S. 376 - 381

SIEBERT, H.
Struktur der Sauerstoffsäuren
Z. Anorg. All. Chemie, 275 (1954) S. 225 - 240

SMIRNOVA, E.V., TICHOMIROV, G.P., ALEKSEEV, A.G.
Direct investigation of polycristalline lead silicates
Izvest. Akad. Nauk SSSR, Mater. 3, 3 (1967)
S. 1230 - 1235

STRUNZ, H.
Mineralogische Tabellen
Leipzig 1970, Akadem. Verlagsgesellschaft
Geest und Portig KG

STUBICAN, V., ROY, R.
Isomorphous Substitution and Infra-Red Spectra
of the Layer Lattice Silicates
Amer. Min., 46 (1961) S. 32 - 51

STUBICAN, V., ROY, R.
A new approach to assignment of infra-red absorption
bands in layer structure silicates
Z. Krist., 115 (1961) S. 200 - 214

TAMMANN, G.
Chemische Reaktionen in pulverförmigen Gemengen
zweier Kristallarten
Zeitschr. anorg. allg. Chem., 149 (1925) S. 21 - 98

TAMMANN, G., OELSEN, W.
Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen
Zeitschr. anorg. allg. Chemie, 193 (1930) S. 245 - 269

TARTE, P.
Olivine Structure of Cadmium Ortho-Germanate
J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) S. 1933 - 1938

TARTE, P.
Infra-Red Spectrum of Garnets
Nature, 186 (1960) S. 234

TARTE, P.
Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates. Une nouvelle methode d'interpretation des spectres
Spectrochimica Acta, 18 (1962) S. 467 - 483

TARTE, P.
Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates - II. Structures du type olivine et monticellite
Spectrochimica Acta, 19 (1963) S. 25 - 47

TARTE, P.
The determination of cation co-ordination in glasses by infra-red spectroscopy
Phys. non-crystall. solids, Proc. int. Conf. Delft 1964 (1965) S. 549 - 565

TARTE, P.
Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra
Spectrochimica Acta, 23A (1967) S. 2127 - 2143

VOGEL, W., HEINDORF, W.
Färbung und Struktur hoch-bleihaltiger Silikatgläser
Zt. Chem., 3 (1963) S. 394 - 395

WEBER, K.
Die Korrektur der Probentransparenz in der Röntgenspektralanalyse
X-Ray Spectrometry, 3 (1974) S. 159 - 166

WHITE, W.B., ROY, R.
Infra-red spectra-crystal structure correlations: II. Comparsion of simple polymorphic minerals
Amer. Min., 49 (1964) S. 1670 - 1687

WILLGALLIS, A., SCHNEIDER, G.
Zur Präparation silikatischer Proben für die Röntgenfluoreszenzanalyse
Z. Anal. Chem., 246 (1969) S. 115 - 118

WYCKOFF, R.W.G.
Crystal Structures
Interscience Publishers a division of J. Wiley and Sons
New York, London, Sidney 1964

YURKOV, L.F.
Peculiarities of melting lead glasses and their connection with the thermodynamic characteristics of some lead silicates
Steklo i Keramika, 7 (1963) S. 8 - 11

LEBENSLAUF

12. Sept. 1942	in Zwickau/Sa. geboren Eltern: Fritz Hänsel und Käthe geb. Zelle
Sept. 1949 bis Mai 1950	Besuch der Dittes-Schule in Zwickau
Mai 1950 bis Juli 1957	Besuch der Grundschule in Dorfchemnitz
Okt. 1957 bis Febr. 1963	Besuch des Evang. Gymnasiums zum Grauen Kloster in Berlin
20. Febr. 1963	Ablegung der Reifeprüfung
April 1963	Immatrikulation an der Math.-Nat.-Fakultät der Freien Universität Berlin im Hauptfach Physik
Juli 1964	Fachrichtungswechsel zum Hauptfach Mineralogie
18. Mai 1966	Diplom-Vorprüfung in Mineralogie Gesamtnote "gut"
10. Juli 1969	Diplomprüfung in Mineralogie Gesamtnote "sehr gut" Thema der Diplomarbeit: Bestimmung des Schmelzgleichgewichtes und der Reaktions- kinetik im System Li_2O-SiO_2-LiF
21. März 1970	Eheschließung mit Heide Pinnow
1. April 1971	Anstellung als wiss. Assistent im Institut für Mineralogie